

Die Oxidation von Kohlenmonoxid
an palladiumdotierten Zeolithen unter
Einfluß einer pulsförmigen Eduktzufuhr
variabler Zusammensetzung

von
Peter Svensson
aus Bremen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
am Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Bremen 1988 8



Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. N. I. Jaeger
Dr. P. J. Plath

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 2. September 1988

Diese Arbeit hat dem Promotionsausschuß -Dr. rer. nat.-
der Universität Bremen vorgelegen.

Die Oxidation von Kohlenmonoxid
an palladiumdotierten Zeolithen unter
Einfluß einer pulsförmigen Eduktzufuhr
variabler Zusammensetzung

von
Peter Svensson
aus Bremen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
am Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Bremen 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0014

INHALTSVERZEICHNIS

<u>Kapitel</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2. Experimentelles	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Die Apparatur	5
- Der Reaktor	7
- Die Reaktanden und deren Regelung	10
- Pulsamplituden und Pulsprofile	12
- Messung von Edukten und Produkten	13
- Meßdatenerfassung	13
- Meßdatenauswertung	14
2.3 Der Katalysator	14
- Herstellung	14
- Charakterisierung	15
3. Untersuchung der autonom oszillierenden Reaktion	18
3.1 Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators	18
3.2 Einfluß des Reaktionsstarts	21
3.3 Einfluß von Wasserstoff-Beimengungen	23
3.4 Phasenbeziehungen zwischen Edukt- und Produktooszillationen	24
3.5 Das dynamische Verhalten der autonom oszillierenden Reaktion	25
- Frequenzverhalten	26
- Untersuchung der Autokorrelation	30
- Bestimmung von Ljapunov-Exponenten	34
- Korrelationsdimension	38
4. Untersuchung der getriebenen Reaktion	42
4.1 Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators	42
4.2 Einfluß von Wasserstoff-Beimengungen	44
4.3 Einfluß der Reaktortemperatur	45
4.4 Umsatzverhalten der getriebenen Reaktion	46
4.5 Phasenbeziehungen zwischen Puls-, Edukt- und Produktooszillationen	49

4.6	Pulsen und Synchronisation von Katalysatorbereichen	55
4.7	Das dynamische Verhalten der getrieben oszillierenden Reaktion	59
	- Frequenzverhalten	59
	- Einfluß des Pulsprofils	76
	- Untersuchung der Autokorrelation	80
	- Korrelationsdimension	83
5.	Diskussion	85
5.1	Bestehende Modellvorstellungen anderer Arbeitsgruppen zur oszillierenden Kohlenmonoxid-Oxidation	85
5.2	Modellvorstellungen der eigenen Arbeitsgruppe zur CO-Oxidation an einem Palladiumkatalysator	88
5.3	Eigene Modellvorstellungen zur getrieben oszillie- renden Oxidation von Kohlenmonoxid	90
6.	Ein getriebener zellulärer Automat als Modell einer perio- disch beeinflussten katalytischen Reaktion	95
6.1	Modellansatz	95
	- Die Oberfläche	96
	- Adsorption und Diffusion	96
	- Reaktion und Desorption	97
	- Desaktivierung von Zellen	98
	- Reaktivierung von Zellen	99
	- Ausgabefunktionen	101
6.2	Ergebnisse des Modells	101
	- Das Verhalten des autonomen zellulären Automaten	101
	- Der getriebene zelluläre Automat	106
	- Strukturbildungen auf der Oberfläche	112
	- Zusammenfassung zum Modellverhalten	120
7.	Zusammenfassung und Ausblick	121
8.	Literaturverzeichnis	123
9.	Anhang	129

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Die Beschreibung chemischer Reaktionen erfolgt traditionell im Rahmen einer Art Kontinuumstheorie der Materie, bei der zwar die Wechselwirkung einzelner Moleküle miteinander betrachtet wird (z.B. über klassische Reaktionsmechanismen), darüberhinausgehend aber von einem gleichartigen Verhalten aller Moleküle ausgegangen wird: chemische Prozesse werden auf das Verhalten isolierter Moleküle reduziert.

Diese Sichtweise lieferte für lange Zeit überzeugende Ergebnisse, sowohl bei der Aufklärung von chemischen Reaktionsabläufen wie auch bei der Ausnutzung dieser Erkenntnisse in industriellen Prozessen. Dies gelang insbesondere, weil chemische Umsetzungen meist in Parameterbereichen durchgeführt werden, innerhalb derer sich das Reaktionsverhalten auf monostabile und stationäre Zustände beschränkt.

Die klassischen mechanistischen Vorstellungen bei heterogen katalysierten Reaktionen stellen dafür ein geeignetes Beispiel dar. Sowohl der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus als auch der Eley-Rideal-Mechanismus, die sich in den Annahmen über die molekularen Wechselwirkungen der Reaktanten unterscheiden und mit dem Katalysator unterscheiden (SATTERFIELD 80), reichen zur Beschreibung vieler im stabil-stationären Zustand einer Reaktion beobachteten Phänomene aus; sie sind jedoch völlig ungeeignet zur Beschreibung dynamischer Vorgänge, wie etwa sprunghafter oder oszillatorischer Zustandsänderungen einer Reaktion. Die kinetischen Mechanismen werden deshalb häufig durch die Annahme zusätzlicher, langsamerer Schritte wie z.B. Desaktivierungen einer Katalysatoroberfläche durch Verunreinigung oder Oxidation erweitert (s. Überblick RAZON 86-2).

Die Beschränkung auf einfache mechanistische Vorstellungen ist zwar aus der Sicht einer möglichst problemlosen Prozeßführung zu verstehen, steht aber andererseits in starkem Kontrast zum Verhalten lebender Systeme, deren Charakteristikum geradezu die Ausbildung von Rhythmen und Mustern ist, und deren biochemische Prozesse dabei offensichtlich äußerst effizient ablaufen.

Die Entdeckung, daß auch vermeintlich einfache chemische Reaktionen multistabiles oder oszillatorisches Verhalten und selbst räumliche Musterbildung an den Tag legen können, zwang zum Umdenken. Die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion, eine metallionen-katalysierte Flüssigphasenreaktion von Malonsäure mit Bromat, bildet dabei eine Art Meilenstein auf dem Gebiet der chemischen Reaktionskinetik. Obwohl zur Erklärung der zeitlichen Oszillationen der Reaktionsrate auch für diese Reaktion detaillierte kinetische Mechanismen mit sehr vielen Teilreaktionen aufgestellt wurden (NOYES 72, FIELD 72), stößt der Kontinuumsgedanke jedoch spätestens bei der Erklärung der bei dieser Reaktion ebenfalls beobachteten räumlichen Musterbildung (NOYES 80, EPSTEIN 84, MÜLLER 87 -1,-2) an seine Grenzen: warum sollten gleichartige, isolierte Moleküle ein lokal unterschiedliches Verhalten aufweisen?

Es wird deutlich, daß die Chemie sich nicht nur auf das Verhalten einzelner Moleküle beschränken kann, sondern daß es mindestens ebenso wichtig ist, mögliche Synchronisationsmechanismen zwischen den Molekülen in Betracht zu ziehen. Symmetriebrechende Phänomene, wie die räumliche Strukturbildung eines Ions, sind dann im Zusammenhang mit der Kopplung von Molekülen oder allgemeiner von Teilsystemen untereinander zu sehen

1. EINLEITUNG

(RAZON 87). Dies wird im allgemeinen durch die Formulierung der chemischen Abläufe im Rahmen eines Reaktions-Diffusions-Modells berücksichtigt.

Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse zeigen, daß auch Katalysatoroberflächen nicht notwendigerweise eine homogene Aktivitätsverteilung aufweisen müssen, sondern daß dies eher die Ausnahme ist (KAUL 85-1,-2, BROWN 85). Statt dessen werden unterschiedlich aktive Bereiche festgestellt, die für sich genommen sowohl stationäre als auch oszillatorische Zustände einnehmen können. Die integrale Reaktionsrate hängt dann von der Kopplung dieser Bereiche untereinander ab (OTTENSMEYER 87, JAEGER 86-2) und eine hinreichende Beschreibung des Systems muß für die Kopplung makroskopischer Bereiche aufkommen.

Zum Verständnis komplexer Verhaltensweisen einer chemischen Reaktion, die von Multistabilitäten bis zu chaotischen Schwingungen reichen können, wird heutzutage in vielen Bereichen der Forschung die molekulare Beschreibungsebene verlassen und durch eine andere, globalere Systembetrachtung ersetzt. Chemische Reaktionen werden als dynamisches System begriffen (RAZON 87), das sich aus allen beteiligten Komponenten zusammensetzt, und dessen Verhalten sich aus nur für das Gesamtsystem gültigen Gleichungen ableiten läßt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um nichtlineare Probleme, die in entsprechenden Differentialgleichungssystemen formuliert werden. Der Grad der Differentialgleichungen bildet ein Maß dafür, welche Komplexität das dynamische Verhalten des betrachteten Systems erreicht und läßt sich aus experimentellen Daten bestimmen.

Man interessiert sich dabei für ausgezeichnete Punkte im Parameterraum (sogenannte Bifurkationspunkte), an denen für kritische Werte der Kontrollparameter ein Wechsel im dynamischen Verhalten des Reaktionssystems festgestellt wird, beispielsweise ein Übergang von stabilstationärem zu oszillatorischem Verhalten. Aus der Gesamtheit aller experimentell beobachteten Bifurkationen läßt sich dann ein qualitatives mathematisches Modell ableiten, das zum einen alle bekannten dynamischen Übergänge korrekt wiedergibt, darüberhinaus aber auch eventuell noch nicht beobachtete Phänomene vorhersagen kann (SHEINTUCH 87-1,-2, OTTENSMEYER 87, JAEGER 88).

Die Kenntnis nur des globalen Verhaltens eines Reaktionssystems reicht zur Steuerung chemischer Reaktionen aus, da dort meist integrale Größen wie der Umsatz o.ä. von Bedeutung sind. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt darin, daß Reaktionen völlig abstrakt als dynamisches System angesehen werden können; dies ist deshalb von Bedeutung, weil aus Mathematik und Physik ein hochentwickelter Apparat zur Behandlung dynamischer Systeme vorliegt und benutzt werden kann. Ebenso sind aus der Theorie dynamischer Systeme viele Verhaltensweisen z.B. oszillierender Systeme bereits bekannt und können auf oszillierende chemische Reaktionen übertragen werden, so daß bereits vor dem eigentlichen Experiment eine Aussage über die zu erwartenden Phänomene gemacht werden kann. Der Nachteil dieser Sichtweise ist, daß die Frage nach dem chemisch wirksamen Mechanismus beispielsweise einer Oszillation der Reaktionsrate zunächst unbeantwortet bleibt.

Eine Modellierung sollte deshalb auf verschiedenen Wegen vorangetrieben werden: dies ist einmal die Entwicklung eines Mechanismus' auf molekularer oder vergleichbar niedriger Ebene, der über Kopplungsmechanismen für

1. EINLEITUNG

eine makroskopische Beschreibung erweitert wird, und zum anderen das Studium des globalen Verhaltens einer Reaktion, an dessen Ergebnissen die mechanistischen Vorstellungen überprüft werden können.

Heterogen katalysierte Reaktionen bieten ein ideales Anwendungsfeld für diese Vorgehensweise. Die Reaktionsabläufe – insbesondere bei oszillierenden Reaktionen – sind so komplex, daß eine herkömmliche Beschreibung allein zum Scheitern verurteilt ist. Neuere Ansätze zur Erklärung oszillatorischen Verhaltens einer Reaktion, z.B. die Annahme von Phasenübergängen des katalytisch aktiven Materials, gehen zwar auch von einer Kontinuumseigenschaft, nämlich einer makroskopisch beobachtbaren Phase aus, diese ist aber im Gegensatz zu klassischen Reaktionsmechanismen eine wirkliche gemeinsame Eigenschaft von Molekülensembeln. Im Lichte der Diskussion um Inhomogenitäten einer Katalysatoroberfläche ist aber auch dieser Ansatz nur haltbar, wenn gleichzeitig die Kommunikation der verschiedenen Oberflächenbereiche untereinander erklärt wird.

Der Gedanke möglicher Phasenübergänge eines Katalysators, wie er zuerst von Wagner (WAGNER 70) und Riekert (RIEKERT 81) vorgeschlagen wurde (siehe Kapitel 5.1), liegt auch Modellvorstellungen zugrunde, die in der eigenen Arbeitsgruppe zur autonom oszillierenden Oxidation von Kohlenmonoxid an einem palladiumdotierten zeolithischen Trägerkatalysator entwickelt wurden (MÖLLER 84, JAEGER 86-1). Es wurde ein zyklischer Oxidations-/Reduktionsvorgang zur Erklärung der Umsatzoszillationen an einem einzelnen Pd-Teilchen vorgeschlagen: bei hohen Reaktionsraten führt die erhöhte Temperatur zu Phasenübergängen vom Palladium zum Palladiumoxid, wobei das Oxid die Oxidation adsorbierter CO-Moleküle nicht weiter katalysiert. Aufgrund der verminderten Abreaktion nimmt die lokale Temperatur ab, so daß in der Folge das Palladiumoxid durch das adsorbierende CO zum katalytisch aktiven Palladium zurück reduziert wird. Ein wesentlicher Punkt dieses Modells ist die Vorstellung, daß verschiedene Pd-Kristallite durch örtliche, temporäre CO-Überschüsse gekoppelt sind, die in der Nähe eines Pd-Teilchens durch dessen Blockierung bzw. Phasenübergang zu PdO entstehen. Die Ausbreitung solcher Überschüsse in Form von Konzentrationswellen bringt andere Kristallite dazu, aufgrund einer lokal erhöhten Reaktionsrate ihrerseits den Phasenübergang zu vollziehen. Eine detaillierte Beschreibung des Modells und seine Einordnung in die entsprechende Literatur findet sich in Kapitel 5.1 bzw. 5.2 dieser Arbeit.

Die Annahme von synchronisierend wirkenden Konzentrationswellen gab Anlaß zu der Untersuchung des Einflusses einer gepulsten Betriebsführung auf das Systemverhalten. Die extern vorgegebene periodische Variation der CO-Eingangskonzentration sollte dabei zur Simulation von autonomen, systemintern ausgelösten CO-Konzentrationswellen dienen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Gewinnung zusätzlicher Informationen über die mögliche Rolle von Pd-PdO-Umwandlungen bei der CO-Oxidation durch Beimengung von Wasserstoff als weiterer, reduzierend wirkender Komponente im Eduktgemisch bzw. durch eine reduzierende Vorbehandlung des Katalysators.

Neben diesen auf den zugrundeliegenden Oszillationsmechanismus abzielenden, eher klassisch katalytisch/chemisch orientierten Fragestellungen galt es, das getriebene Reaktionssystem in seinem globalen Verhalten im Vergleich zur autonom oszillierenden Reaktion zu charakterisieren. Dabei war es von besonderem Interesse, ob die theoretisch und experimentell an anderen Systemen gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Kopplung von

1. EINLEITUNG

Oszillatoren auch bei diesem aus dem Gebiet der heterogenen Katalyse stammenden dynamischen System zu finden sind.

Die grundsätzlich vorhergesagten Phänomene bei der Wechselwirkung zweier Oszillatoren bilden eine recht umfangreiche Palette: neben der Synchronisation der Oszillatoren (Entrainment) sind verschiedene Formen asynchronen Verhaltens zu erwarten (TOMITA 77, KAI 79, ARONSON 86, KEVREKIDIS 86-1,-2). Diese Phänomene wurden für chemische Reaktionen bisher hauptsächlich auf dem Gebiet der homogen katalysierten Reaktionen (HUDSON 86, MANKIN 84, LAMBA 87, BUCHHOLTZ 83, SCHNEIDER 85), für getrieben oszillierende Durchflußreaktoren (KEVREKIDIS 84, 86-3,-4, MANKIN 86, KIM 86) oder bei vereinfachten biochemischen Prozessen und deren Effektivierung durch periodisches Antreiben (RICHTER 81, 84) beobachtet.

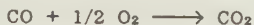
Nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit heterogen katalysierten Reaktionen als Beispiel für getriebene Systeme (MAREK 85, SCHWANKNER 85, 87, ONKEN 86, 87, CAPSASKIS 86, JAEGER 86-2, OTTENSMEYER 87, SVENSSON 88), wobei sich ein Teil der Literatur noch dazu auf das Antreiben stationärer Zustände bzw. dessen Einfluß auf den erzielbaren Umsatz der Reaktion (CUTLIP 79, ZHOU 86, LYNCH 84-1,-2, THULLIE 86) oder auf anwendungsbezogene Problemstellungen wie die Automobilabgaskatalyse beschränkt (SHINJOH 87).

Die vorliegende Arbeit ist eine der ersten Untersuchungen, in denen eine heterogen katalysierte Reaktion im getriebenen oszillierenden Zustand als dynamisches System begriffen wird. Ein Anspruch der Arbeit liegt auf der Verwertung der zum globalen Systemverhalten gewonnenen Erkenntnisse bei der Überprüfung möglicher Oszillations- und Synchronisationsmechanismen in einem Modell zur autonom und getrieben oszillierenden Oxidation von Kohlenmonoxid an einem Palladiumträgerkatalysator.

2. EXPERIMENTELLES

2.1 ALLGEMEINES

In dieser Arbeit wurde die Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an einem palladiumhaltigen Trägerkatalysator untersucht. Die Reaktion gemäß der Bruttoreaktionsgleichung



verläuft exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -282,6 \text{ kJ pro Mol CO}$ unter Standardbedingungen.

Die Untersuchung dieser heterogen katalysierten Gasreaktion im Rahmen der Theorie dynamischer Systeme bedingte einige besondere Anforderungen an den experimentellen Aufbau. So ist zum einen bei der Regelung der Kontrollparameter höchstmögliche Präzision geboten, denn die Untersuchung von dynamischen Systemen zeigt anhand vieler Beispiele, daß schon geringste Parameteränderungen in der Nähe eines kritischen Punktes zu einem Umschlag des qualitativen Systemverhaltens führen können. In der Praxis bei oszillierenden chemischen Reaktionen in Durchflußreaktoren bedeutet dies, daß z.B. eine kleine Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten bei der Reaktandenzufuhr u.a. Phänomene wie Periodenvervielfachung der beobachteten Oszillationen hervorrufen kann.

Des weiteren muß für eine qualifizierte Auswertung der Experimente die Möglichkeit einer "on-line"-Datenaufnahme, beispielsweise durch Kleinrechner, bestehen, da nur so die anfallenden Datenmengen mit vertretbarem Zeitaufwand analysiert werden können. Frequenzanalysen u.a.m. bei komplizierten Zeitserien sind ohne Computerunterstützung kaum oder gar nicht durchführbar.

Außer zu dieser Nutzung bieten sich Computer auch als vielseitige Steuergeräte an. Für die hier angestrebte pulsformige Beeinflussung einer chemischen Reaktion ist die Kontrolle der Gaszufuhr über einen Kleinrechner besonders interessant, da sie in Form, Frequenz und Amplitude frei wählbare Sollwertfunktionen ermöglicht, die zudem beliebig lange und mit hoher Konstanz aufrecht erhalten werden können.

An den einzusetzenden Katalysator sind dabei ähnlich hohe Anforderungen zu stellen. Zur Untersuchung von Synchronisationseffekten zwischen katalytisch aktiven Zentren eignet sich nur ein Katalysator, bei dem die Teilchendichte über die Metallbeladung beliebig gewählt werden kann, ohne die Metallteilchen selbst in ihren individuellen Eigenschaften oder ihrer Größe zu verändern. Ein ideales System bildet dabei die Kombination eines kristallinen, zeolithischen Trägers mit dem katalytisch aktiven Metall, nicht zuletzt auch wegen seiner routinemäßig durchführbaren Charakterisierung durch Standardmethoden der instrumentellen Analytik.

2.2 DIE APPARATUR

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur wurde von den zuvor beschriebenen Leistungsmerkmalen ausgehend konstruiert und wird nun im einzelnen beschrieben. Der Aufbau ist in schematischer Weise in Abb. 2.1 dargestellt.

2. EXPERIMENTELLES

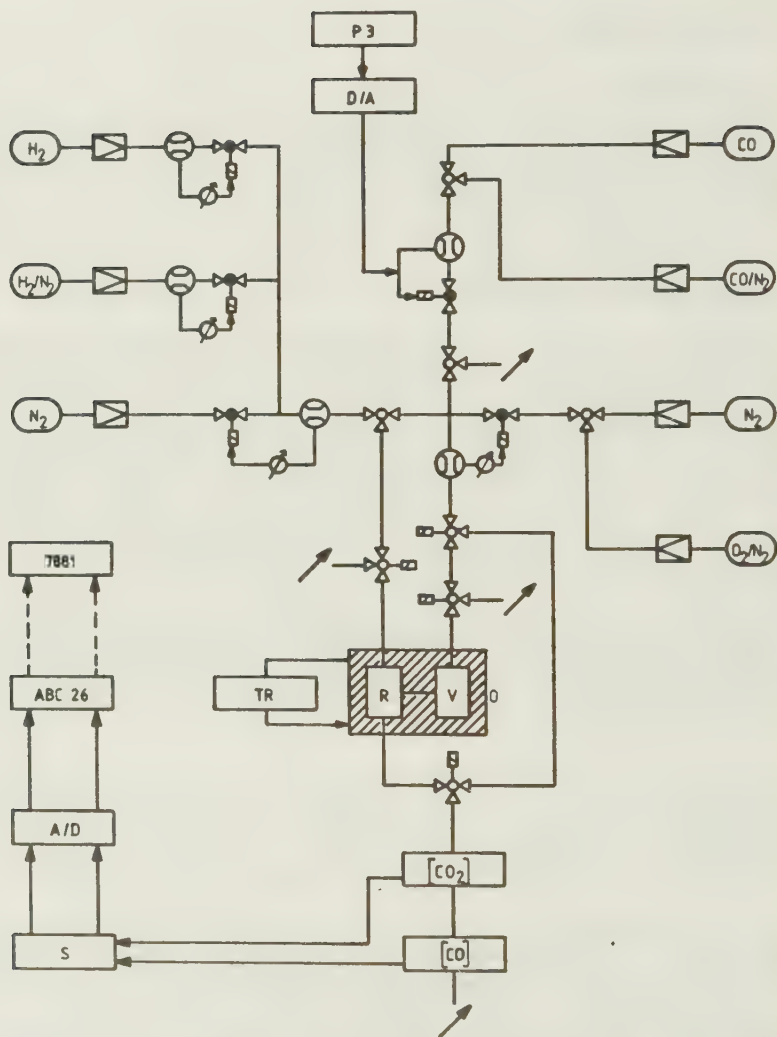


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau der Apparatur, P3: Microcomputer
Alphatronic P3, D/A: Digital/Analog-Wandler, [CO₂]: CO₂-
Meßgerät, [CO]: CO-Meßgerät, A/D: Analog/Digital-Wandler,
ABC26: Microcomputer ABC26, 7881: Großrechenanlage Siemens
7881, V: Vorheiz-Glaswendel, R: Reaktor, O: Ofen, TR:
Temperaturregelung, S: Analogschreiber, (CO) : Druckbehäl-
ter für Gase,  : Druckminderer,  : Durchflußmes-
sung,  : elektro-magnetisch betätigtes Regulierventil,
 : Sollwertgeber im Regelkreis,  : handbetätigter
Dreiwegehahn,  : elektro-magnetisch betätigter Dreiwe-
gehahn,  : Meß- oder Steuerleitung,  : Gaslei-
tung,  : Gasleitung führt in Abzug

Der Reaktor

Die heterogen katalysierte Oxidation von Kohlenmonoxid wurde in einem kontinuierlich betriebenen Durchflußreaktor aus Glas durchgeführt (s. Abb. 2.2), der aus vorangegangenen Arbeiten zur gleichen Reaktion (MÖLLER 84) ohne wesentliche Änderungen übernommen wurde. Im Gegensatz zur damaligen Ausführung des Reaktors ruhte der Katalysator nicht mehr auf einem zum Sieb durchbohrten Silberteller, sondern meistens direkt auf einer in den Reaktor eingelassenen Glasfritte oder in Ausnahmefällen auf einem undurchbohrten Silberteller. Untersuchungen von K. Möller (MÖLLER 84) ergaben keine dadurch bedingten Unterschiede im Reaktionsverhalten. In der hier vorliegenden Arbeit sollten jedoch statt der bisher verwendeten Pellets aus Zeolithkristalliten nurmehr unverpreßte Zeolithkristalle als Trägermaterial für das katalytisch aktive Metall eingesetzt werden. Die geringe Größe der verwendeten Zeolithe (ca. 50 µm im Durchmesser) bedingte die Entfernung des Siebtellers, da dessen Löcher nicht mit einem so geringen Durchmesser angefertigt werden konnten.

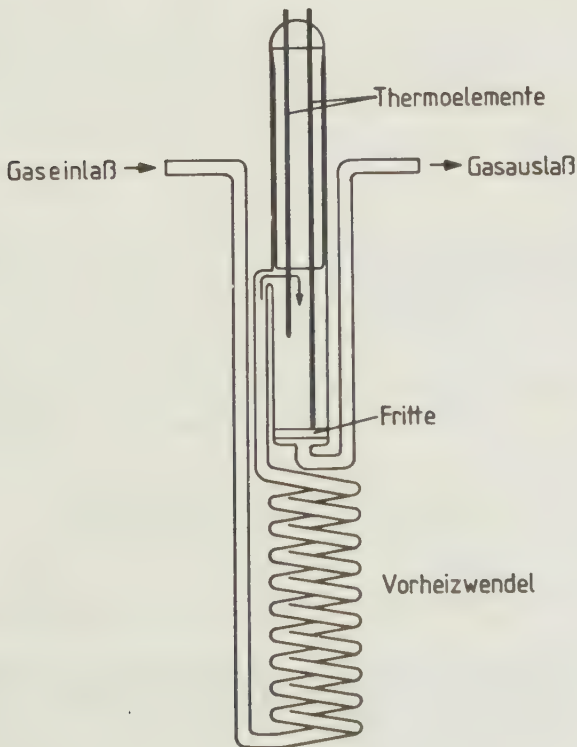


Abb. 2.2: Reaktor (R und V in Abb. 2.1)

2. EXPERIMENTELLES

Der Katalysator wurde unter Bedingungen eines durchströmten Flachbetts eingesetzt und jeweils möglichst gleichmäßig auf einer etwa 7 mm im Radius messenden Fläche verteilt. Die hier verwendeten Schüttmengen von meist 20 mg des Katalysators führten zu vernachlässigbar kleinen Schütthöhen des Katalysatorbetts (näherungsweise eine Monolage der Katalysatorteilchen), so daß an dieser Stelle kein Einfluß des interkristallinen Stofftransportes zu erwarten ist.

Um sicherzustellen, daß der Katalysator im kinetischen Bereich der Reaktion arbeitet, wurde eine vergleichende Abschätzung von Stoffübergangs- und Reaktionsgeschwindigkeit vorgenommen (s. dazu BAERNS 87, BRÖTZ 84). Der Stoffübergang dn/dt von einem Fluid (Gas) zu einem Feststoff (Zeolithkristallit) ist definiert zu

$$dn/dt = A \cdot \beta \cdot (c_0 - c_s) \quad (\text{Gl. 2.1}).$$

A ist die äußere, geometrische Gesamtoberfläche aller Feststoffpartikel, β der Stoffübergangskoeffizient und c_0 bzw. c_s die Fluidkonzentration im Gas bzw. an der Feststoffoberfläche.

Für angenähert kugelförmige Gestalt der Partikel (Durchmesser 50 μm) und ein ungefähres spezifisches Gewicht des Zeolithen von 1,91 g cm^{-3} läßt sich aus der zumeist eingesetzten Katalysatormenge von 20 mg die Anzahl der Zeolithkristallite zu ca. $1,6 \cdot 10^5$ berechnen. Diese Anzahl, multipliziert mit der äußeren Oberfläche der durch Kugeln angenäherten Zeolithkristallite (diese Oberfläche entspricht nicht der N_2 -Physisorptionskapazität), ergibt die Gesamtoberfläche:

$$A = A_K \cdot m_{\text{Kat}} / (V_K \cdot \rho_{\text{Kat}}) = 12,6 \text{ cm}^2.$$

Aus der Lineargeschwindigkeit des Fluids ($u = 2,6 \text{ cm s}^{-1}$), dem Reaktordurchmesser $l = 1,4 \text{ cm}$ als charakteristische Länge und der kinematischen Viskosität $\nu = 0,422 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ für das Gemisch N_2/CO als Näherung für das reale Fluid (bezogen auf 483 K, berechnet als ideales Gas) ergibt sich eine Reynoldszahl von $Re_R = 8,6$ für die Strömung im Reaktor, d.h. die Strömung ist laminar ($Re_{\text{krit}} \approx 2300$). Am einzelnen Zeolithkristalliten ist die Reynoldszahl mit dem Partikeldurchmesser als charakteristische Länge ($l = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$) selbst dann noch im laminaren Bereich ($Re_z = 3 \cdot 10^{-2}$), wenn die Lineargeschwindigkeit um den Faktor 10^3 größer werden sollte.

Nach der Ähnlichkeitstheorie bildet die Schmidt-Zahl Sc den Vergleich der molekularen Impulsübertragung zur Stoffübertragung:

$$Sc = \nu / D = 0,422 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} / 0,585 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} = 0,72.$$

ν ist wieder die kinematische Viskosität des Fluids, D der Diffusionskoeffizient von CO in N_2 bei 500 K.

Die Sherwood-Zahl Sh vollzieht den Vergleich zwischen gesamter Stoffübertragung und Diffusion und ist wie folgt mit den bereits berechneten Kenngrößen Re und Sc verknüpft:

$$Sh = \beta \cdot l / D = 0,664 \cdot Re_z^{0,5} \cdot Sc^{0,33} = 0,1.$$

Diese Beziehung ergibt sich aus einer Näherung für parallel und laminar angeströmte Flächen. Daraus läßt sich der Stoffübergangskoeffizient β bestimmen:

2. EXPERIMENTELLES

$$\beta = Sh \cdot D / l = 0,10 \cdot 0,585 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} / 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 12,1 \text{ cm s}^{-1}.$$

Der Stoffübergang ergibt sich nach Gl. 2.1 für vollständigen Umsatz, wie er zumeist annähernd bei der CO-Oxidation erreicht wird (s. auch MÖLLER 84), mit $c_s = 0$, $c_0 = 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ bei 0,5 vol% CO zu:

$$dn/dt = 12,6 \text{ cm}^2 \cdot 14,1 \text{ cm s}^{-1} \cdot 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}.$$

Die Reaktionsrate r bei vollständigem Umsatz von 0,5 vol% CO und 150 ml/min Volumendurchsatz erreicht

$$r = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$$

und ist damit mindestens eine Größenordnung kleiner als die Stoffübergangsgeschwindigkeit. Dieses Verhältnis bleibt für höhere Konzentrationen erhalten, solange der Umsatz nicht wesentlich abfällt. Der Katalysator arbeitet damit bezogen auf den Transport zu den Zeolithkristalliten im kinetischen Bereich der Reaktion.

Auf diesem Wege kann allerdings eine intrakristalline Transporthemmung im Zeolithen nicht ausgeschlossen werden. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird, hängt das dynamische Verhalten des Reaktionssystems aber im wesentlichen von der diffusionsbedingten Kopplung der Katalysatorpartikel untereinander ab.

Bereits in der vorangegangenen Arbeit (MÖLLER 84) durchgeführte Blindwertmessungen zum Umsatz im leeren Reaktor zeigten, daß bei der hier im Regelfalle eingestellten Reaktortemperatur von 483 K/ 210 °C ohne den Katalysator nur geringe Umsätze von etwa 5 % erzielt werden. Da der Katalysator in dieser Arbeit meist direkt auf der Fritte im Reaktor lagernd eingesetzt wurde, so daß mit feinen Ablagerungen an Katalysatorresten und dadurch bedingten unerwünschten Beiträgen zum Umsatz zu rechnen war, wurde der Reaktor bei jedem Chargenwechsel des Katalysators gründlich gereinigt. Dies geschah durch Vorreinigung des Reaktors im Ultraschallbad zur Entfernung gröberer Reste, anschließender Auffüllung des Innenraums mit Königswasser ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) zur Auflösung festsitzender feinerer Reste und durch Ausspülen des Reaktors mit destilliertem Wasser inklusive nachfolgender Trocknung durch einen Luftstrom.

Bei Bedarf wurde die Temperatur des Katalysators mit hochempfindlichen und trägheitsarmen Thermoelementen (Phillips FKAc10/TM) verfolgt, deren speziell angefertigte Spitzen (der Thermoknoten aus Eisen/Konstantan schließt genau mit der Stahlummantelung ab) gerade die Katalysatorschicht berührten. Im Vergleich zu einem weiter von der Katalysatorschüttung entfernt gelegenen Thermoelement im Reaktorraum konnte die Differenz ΔT zwischen der lokal gemessenen Katalysatortemperatur T_K und der Reaktortemperatur T_R verfolgt werden.

Der Reaktor wurde über sein Verweilzeitverhalten charakterisiert. Dazu wurde einem konstanten Stickstoffstrom durch den Reaktor ein definierter Puls an Kohlenmonoxid beigemischt und der Konzentrationsverlauf des CO im Reaktorausgang IR-spektroskopisch verfolgt (s.a. Messung von Edukten und Produkten). Aus den erhaltenen Ausspülkurven konnte das effektive Reaktorvolumen für die hier verwendeten Volumendurchsätze von 150 ml/min zu etwa 8 ml bestimmt werden (s. EMONS 74). Dies entspricht einem oberen Grenzwert der Verweilzeit von ca. drei Sekunden, da bei den Verweilzeitspektren die nicht abtrennbaren gläsernen Zu- und Ableitungen des Reaktors zwangsweise mit vermessen wurden.

2. EXPERIMENTELLES

Der Reaktor mit der Glaswendel zum Vorheizen der Gase (s. Abb. 2.2) wurde von einem elektrisch beheizten Ofen großer Wärmekapazität umschlossen, der zur besseren Wärmeisolation zusätzlich noch mit dünnem Aluminiumblech ummantelt wurde. Die Temperaturregelung des Ofens erfolgte über ein in die Ofenwandung eingelassenes NiCr/Ni-Thermoelement in Verbindung mit einem Proportionalregler (Staticor SYB, Coreci). Durch einen Rampenspannungsgenerator (Eigenbau der Elektronikwerkstatt) konnte eine lineare Aufheizrate vorgegeben werden. Es wurde überprüft, daß ohne die Reaktion die Abweichungen zwischen Ofen- und Reaktortemperatur durch Kaltblaseffekte oder ähnliches bei den hier eingestellten Temperaturen und Durchflußraten vernachlässigbar klein blieben. Die Ofentemperatur konnte bei einer Grundtemperatur von 210 °C/483 K mit einer Genauigkeit von ca. ± 0.5 K konstant gehalten werden.

Die CO-Oxidation wurde hier als polytrope katalytische Festbettreaktion betrieben (s. BAERNS 87), bei der mit Katalysatorüberhitzungen zu rechnen ist. Dies heißt im einzelnen, daß die Reaktion unter nichtisothermen Bedingungen durchgeführt wurde, so daß die freiwerdende Reaktionswärme der exothermen CO-Oxidation zu einer Temperaturerhöhung des Katalysators im Verhältnis zur Reaktortemperatur führte. Diese Temperaturdifferenz entspricht aber aufgrund der ständigen Wärmeabfuhr durch Konvektion und Strahlung nicht der adiabatischen Temperaturerhöhung. Damit liegt insgesamt eine vielen industriellen Produktionen vergleichbare Situation vor, die mit üblichen Modellansätzen (Differentialgleichungssysteme) meist nur in komplizierter Weise beschrieben werden kann.

Die Reaktanden und deren Regelung

Die verwendeten Gase und Gasgemische (Messer-Griesheim) waren sämtlich von hoher Reinheit und sind im folgenden einzeln aufgelistet:

- CO/N₂-Gemisch, 9,84 vol% CO in N₂, Reinheit CO : 99,97%
Reinheit N₂ : 99,996%
- CO/N₂-Gemisch, 15,4 vol% CO in N₂, Reinheit CO : 99,97%
Reinheit N₂ : 99,996%
- H₂/N₂-Gemisch, 10,2 vol% H₂ in N₂, Reinheit H₂ : 99,999%
Reinheit N₂ : 99,996%
- synthetische Luft, 20/21 vol% O₂ in N₂, KW-frei,
Verunreinigungen <0.1 vpm
- CO, Reinheit : 99,995%
- H₂, Reinheit : 99,999%
- N₂, Reinheit : 99,996%
- O₂, Reinheit : 99,995%.

Die gewünschten Konzentrationsverhältnisse der Gase während der Reaktion wurden durch Regulierung der Massendurchsätze der obigen Ausgangsgase und anschließendes Mischen eingestellt. Dies erfolgte durch thermische Massendurchflußregler (E-5000-Auswerteeinheit mit Reglern für 50, 100 und 200 ml/min Maximaldurchsatz, HI-TEC) mit einer jeweiligen Genauig-

2. EXPERIMENTELLES

keit von $\pm 1\%$ vom Endwert eines Reglers. Der entscheidende Vorteil dieser Geräte liegt in der Druck- und Temperaturunabhängigkeit der Gasdurchsatzregelung, da jeweils ein Wärmetransport proportional zum Massetransport des betreffenden Gases durch den Regler gemessen wird. Dieser wird mit einem Sollwert verglichen, und über einen Proportional-/Integralregler wird die Stellung eines elektrischen Tauchspulventils angepaßt. Auf diesem Wege werden die Nachteile von Handregulerventilen (z.B. Drift der Ventileinstellung) vermieden. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der externen Sollwertvorgabe. Der Durchflußregler für CO bzw. CO/N₂ konnte durch einen Kleinrechner (Alphatronic P3, Triumph-Adler) über einen Digital-/Analog-Wandler mit einer Sollwertspannung von 0 bis 5 V angesteuert werden. Die dafür notwendigen Steuerprogramme wurden von G. Stoltenberg (Fa. Gusto) entwickelt und implementiert.

Der Gesamtgasdurchsatz wurde während aller Experimente bei 150 ml/min konstant gehalten. Dies entspricht bei einem Einsatz von 20 mg Katalysator einer Raumgeschwindigkeit (Weight Hourly Space Velocity, bezogen auf die Katalysatormasse) von ca. 560 h⁻¹. Die Lineargeschwindigkeit bei Raumtemperatur betrug etwa 1,6 cm/s, bei Temperaturen um 483 K bzw. 210 °C etwa 2,6 cm/s (berechnet als ideales Gas und bezogen auf das effektive Reaktorvolumen).

Die Volumenverminderung bei der Umsetzung von CO zu CO₂ hat nur geringe Auswirkungen auf die Ausströmgeschwindigkeiten aus dem Reaktor heraus. Bei CO-Eingangskonzentrationen zwischen 0,5 und 3,0 vol% führen selbst 100 %-ige Umsatzschwankungen zu Abweichungen von der Eingangsgeschwindigkeit im Bereich von nur 0,2 bis 1,3 %. Dies liegt in etwa in den Grenzen der Genauigkeit der Durchflußregelung selbst.

Die Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit selbst bei gepulster Eduktaufgabe wurde dadurch erzielt, daß jeweils der Gesamtgasdurchsatz der bereits gemischten Gase gemessen wurde und beispielsweise eine Zunahme der CO-Durchflußrate während eines Pulses durch Zurücknahme der O₂/N₂-Durchflußrate kompensiert wurde. Dies ist möglich, weil zum einen das Anzeigesignal der thermischen Massendurchflußregler proportional dem Produkt aus spezifischer Wärme, Dichte und Volumendurchsatz einer Meßkomponente ist und zum anderen die Differenzen zwischen den jeweiligen Produkten aus spezifischer Wärme und Dichte der hier verwendeten Gase CO, H₂, O₂ und N₂ vernachlässigbar klein sind.

Dabei mußte zusätzlich überprüft werden, ob die Verringerung des O₂/N₂-Durchsatzes und damit der Sauerstoffkonzentration während eines Pulses an CO sich auf die Reaktion auswirkt. Für die im Großteil der Experimente eingestellten CO-Konzentrationen von maximal 3 vol% (entsprechend 44,3 ml/min Volumendurchsatz des 9,84%-igen CO/N₂-Gemisches) bleibt immer ein ausreichender Sauerstoffüberschuß vorhanden (minimal 14,1 vol% O₂). Zusätzliche CO-Pulse verschlechterten dieses Verhältnis nur unwesentlich, da sie im Regelfall kleiner als $\pm 0,1$ vol% CO gewählt wurden (entsprechend ca. $\pm 1,5$ ml/min Volumendurchsatz des 9,84%-igen CO/N₂-Gemisches und einer minimalen Sauerstoffkonzentration von dann 13,9 vol%). Somit bleibt der Sauerstoffüberschuß gewährleistet.

Für im Einzelfall höhere CO-Konzentrationen wurde der Sauerstoffgehalt nicht mehr weiter vermindert, da aufgrund der bei 3,28 vol% CO-Konzentration im Eduktstrom erreichten Vollöffnung des CO/N₂-Reglers für das 9,84%-ige Gemisch auf das 15,4%-ige Gemisch umgeschaltet werden mußte. Eine andere Möglichkeit zur Sicherung des Sauerstoffüberschusses bestand darin, über einen weiteren thermischen Massendurchflußregler

2. EXPERIMENTELLES

einen konstanten Sauerstoffdurchsatz in den Reaktor einzustellen und im Gegenzug zu CO-Konzentrationspulsen nur einen reinen Stickstoffstrom zu variieren.

Pulsamplituden und Pulsprofile

Für die Experimente im gepulsten Betrieb war es zunächst wichtig, für möglichst kurze und mit möglichst geringen Totvolumina ausgeführte Reaktorzuleitungen zu sorgen, um eine unerwünschte Verringerung der Pulsamplituden der CO-Eingangskonzentration durch diffusions- oder konvektionsbedingte Vermischungseffekte zu minimieren. Die speziell für kürzere Pulsperiodendauern (entsprechend geringer Pulsabstände in den Zuführungen) dennoch unvermeidbaren Abweichungen zwischen Ist- und Sollwert der Pulsamplituden wurden durch empirisch ermittelte Korrekturfaktoren ausgeglichen. Die Abb. 2.3.a zeigt, daß zwischen dem experimentell ermittelten Istwert und dem Sollwert der Amplituden für konstante Periodendauern eine lineare Abhängigkeit besteht. Aufgrund dieses einfachen Zusammenhangs konnte für eine bestimmte Pulsperiodendauer jeweils ein konstanter Korrekturfaktor bei der Sollwertfestsetzung für die Pulsamplitudensteuerung dienen.

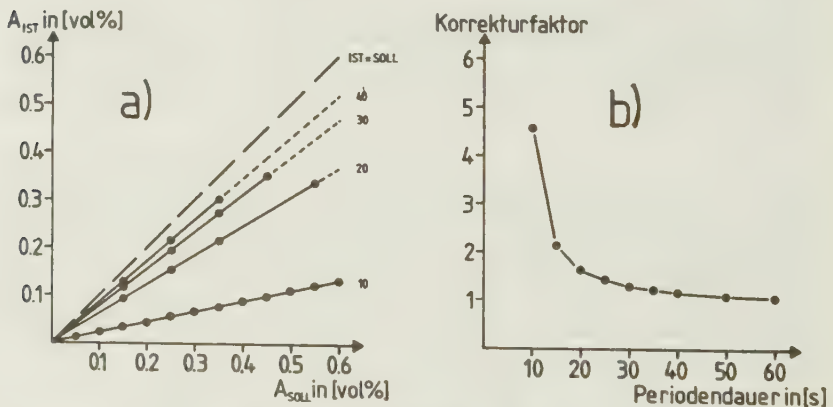


Abb. 2.3: a) Istwerte der Pulsamplituden als Funktion der Sollwerte für verschiedene Pulsperiodendauern, b) Korrekturfaktoren für die Pulsamplituden-Sollwerte als Funktion der Pulsperiodendauer

Die Korrekturfaktoren sind für das 9,84%-ige CO/N₂-Gemisch in Abb. 2.3.b als Funktion der Pulsperiodendauern aufgetragen. Über eine Periodendauer von 60 s hinaus konnten Korrekturfaktoren vernachlässigt werden. Kürzere Periodendauern als 10 s wurden nicht vorgegeben, da man sich dann bereits dem Bereich nähert, in dem die Ansprechzeit der Regeleinheit bestimmend wird. Außerdem blieb dadurch die effektive Verweilzeit von ca. drei Sekunden hinreichend kleiner als die kürzeste Pulsperiodendauer, so daß auch hier Mischungseffekte weitestgehend vermieden wurden. Die Korrekturfaktoren gelten unabhängig vom Wert der jeweils eingestellten mittleren CO-Eingangskonzentration, um den herum die pulsformige Variation der CO-Konzentration vorgenommen wurde.

Es konnten zwei verschiedene Pulsprofile bei der periodischen Beeinflussung der Reaktion angewählt werden. Die erste und meist verwendete Pulsform war eine sinusförmige Variation der CO-Konzentration, bei der neben dem mittleren Wert der Eingangskonzentration die Pulsamplitude und die Pulsperiodendauer vorgegeben werden konnten. Die zweite und nur in Einzelfällen angewendete dreiecks- oder sägezahnförmige Pulsform beinhaltete zusätzlich die Möglichkeit, die Steigungen der linear ansteigenden bzw. abfallenden Pulsflanken unabhängig voneinander zu wählen, so daß auch asymmetrische Pulse angelegt werden konnten.

Messung von Edukten und Produkten

Die effektive Pulsamplitude an Kohlenmonoxid sowie die CO- und CO₂-Konzentrationen im Ausgas des Reaktors während der Reaktion wurden mittels nichtdispersiver Infrarotabsorptions-Spektroskopie bestimmt. Die dazu verwendeten Geräte (URAS 3G für CO bzw. CO₂, Hartmann & Braun) wurden auf den Bereich der Strömungsgeschwindigkeiten und Konzentrationen, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingestellt wurden, über Gemischeinstellung per thermischem Massendurchflußregler geeicht und im halbjährlichen Abstand überprüft.

Im Einzelfall wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (MSQ 200, Leybold-Heraeus) zur quasisimultanen Verfolgung von CO₂- und O₂-Konzentration im Ausgas des Reaktors während der Reaktion eingesetzt. Dies wurde durch eine externe Sollwertvorgabe der entsprechenden m/e-Verhältnisse über einen weiteren Kleinrechner (ABC 26, AI-Instruments) ermöglicht, bei der in schneller Folge (im Ein-Sekundentakt) zwischen den betreffenden Werten hin- und hergeschaltet wurde. Es handelte sich hierbei um rein qualitative Messungen zur Phasenbeziehung zwischen Kohlendioxid- bzw. Sauerstoffkonzentration im oszillierenden Zustand.

Meßdatenerfassung

Eine den jeweiligen Meßwerten proportionale Ausgabespannung von 0 bis 10 V der verschiedenen Meßgeräte wurde sowohl auf einem Dreikanal-Analogschreiber (R 10, Rikadenki) als auch in digitalisierter Form durch den zweiten Kleinrechner (ABC 26, AI-Instruments) aufgezeichnet. Die digitale Speicherung erfolgte von Ausnahmen abgesehen mit einer Meßfrequenz von 2,5 Hz und einer Auflösung von 2048 Counts für den größten Meßbereich von 0 bis 10 V auf einer Magnet-Festplatte des Rechners. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Meßwerten verschiedener Meßkanäle bei der Messung von mehreren Kanälen betrug 1/800 s für jeden weiteren Kanal und kann bei den hier vermessenen Oszillationsfrequenzen vernachlässigt werden.

Die so gewonnenen Meßdaten wurden danach "off-line" auf flexiblen Disketten abgespeichert, die wiederum von der Großrechneranlage der Universität Bremen (Siemens 7881, Betriebssystem BS 3000) eingelesen werden konnten und nach einer Übersetzung der zunächst hexadezimal vorliegenden Meßwerte in Dezimalwerte auf Magnetbändern und zusätzlich auf flexiblen Disketten als Sicherungskopien zur weiteren Auswertung bereit standen. Die Meßprogramme wurden von G. Stoltenberg in ASSEMBLER entwickelt, das Übersetzungsprogramm von R. Ottensmeyer in PASCAL.

2. EXPERIMENTELLES

Meßdatenauswertung

Die digital abgespeicherten Meßwerte bzw. deren Zeitserien konnten anhand verschiedener Auswertungsprogramme untersucht werden. Dazu gehörten (in Klammern der Name des Hauptprogramms):

- a) Plotten ausgewählter Zeitserienintervalle (D3PLOT)
- b) Dreidimensionale Phasenportraits (D3PLOT)
- c) Poincaré-Schnitte (PONPHI)
- d) Poincaré-Abbildungen (PONPHI)
- e) Frequenzanalysen durch Fourier-Transformation (FOUTRA)
- f) Autokorrelationskoeffizienten (AUTKOR)
- g) Ljapunov-Exponenten (LYAPEX)
- h) Korrelationsintegral und -dimension (KORDIM)
- i) Umsatzmittel aus Integral unter einer Zeitserie (UMSATZ).

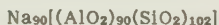
Bei diesen Auswertungsprogrammen wurden entweder vorhandene Routinen von D. Exner bzw. K. Möller übernommen (a bis d) oder neu entwickelt (e und f in Zusammenarbeit mit R. Ottensmeyer, g bis i in Eigenarbeit). Alle Programme wurden in FORTRAN77 abgefaßt. Die besonderen Voraussetzungen bei der Anwendung der einzelnen Programme werden, falls notwendig, im jeweiligen Kontext erläutert.

2.3 DER KATALYSATOR

Herstellung

Als Katalysator kam ein palladiumhaltiger NaX-Zeolith zum Einsatz. Der Katalysator wurde nach der bei K. Möller (MÖLLER 84) beschriebenen Methode ausgehend von der Natriumform des Faujasiten hergestellt, indem ein Ionenaustausch der Na⁺-Ionen gegen Pd²⁺-Ionen aus einer Lösung von Pd(NH₃)₄Cl₂ mit bekannter Konzentration in Wasser durchgeführt wurde. Diese Vorstufe des Katalysators wurde anschließend mit 5 K/min auf 623 K entsprechend 350 °C unter Argon aufgeheizt und für 16 h so belassen. Unter diesen Bedingungen entstehen reduzierte Palladiumteilchen (Autoreduktionsmechanismus, EXNER 82) mit einer scharfen Teilchengrößenverteilung um 10 nm Durchmesser unabhängig vom Austauschgrad bzw. der Metallbeladung (JAEGER 86-1).

Für diese Arbeit wurden drei verschiedene Austauschgrade α eingestellt, wobei α bzw. der resultierende Metallgehalt in Gewichtsprozent sich auf den wasserfreien Zeolithen der Formel



beziehen. Die Katalysatorchargen wurden wie folgt benannt:

- KAT I: $\alpha = 6,9\%$, entsprechend 2,41 gew% Pd,
- KAT II: $\alpha = 13,3\%$, entsprechend 4,59 gew% Pd,
- KAT III: $\alpha = 23,8\%$, entsprechend 8,05 gew% Pd.

Der mittlere Zeolithkristalldurchmesser lag um 50 μm . Die Zeolithkristallite wurden unverpreßt in der Katalyse eingesetzt, um interkristalline Stofftransportprozesse in einem Pellet o.ä. als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von vornherein auszuschließen (s. dazu auch Abschnitt 2.2 zum Reaktor).

Charakterisierung

Die für diese Arbeit verwendeten Katalysatorchargen wurden stichprobenartig mittels Elektronenmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Messungen zur Stickstoff-Physisorptionskapazität untersucht, da die obige Herstellungsmethode in vorangegangenen Arbeiten zuverlässig reproduzierbare Ergebnisse bei der Darstellung der Katalysatoren erzeugte.

Abb 2.4 zeigt eine in Transmission aufgenommene elektronenmikroskopische Aufnahme des KAT II, auf der neben der Metallteilchengröße auch die kristalline Struktur des Trägers anhand der gut sichtbaren Netzebenen des Zeolithen deutlich wird.

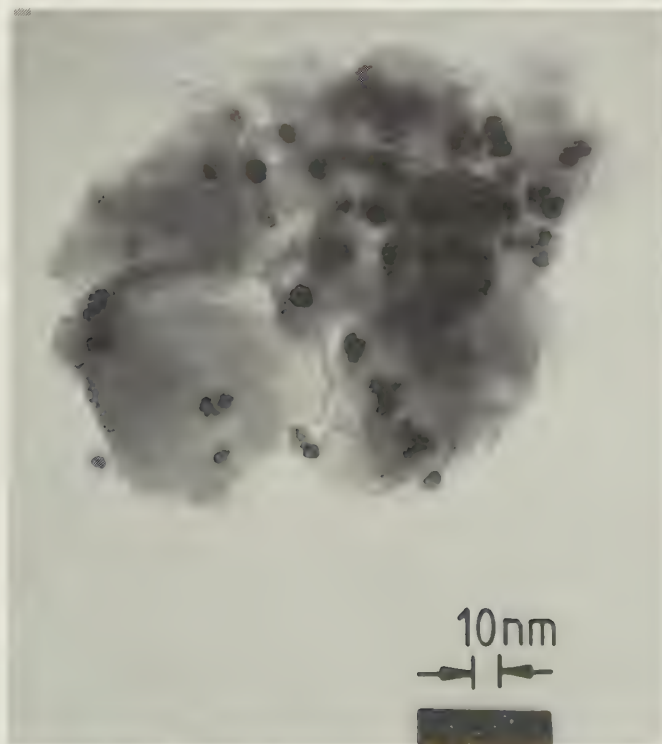


Abb. 2.4: TEM-Aufnahme von Katalysator KAT II

In Abb 2.5 ist von KAT II ein Debye-Scherrer-Diagramm dargestellt, auf dem die Palladium- und die Zeolithlinien gekennzeichnet sind. Dadurch wird bestätigt, daß das Palladium in metallischer Phase vorliegt und der Träger seine kristalline Struktur bei der Reduktion der Palladiumionen beibehalten hat.

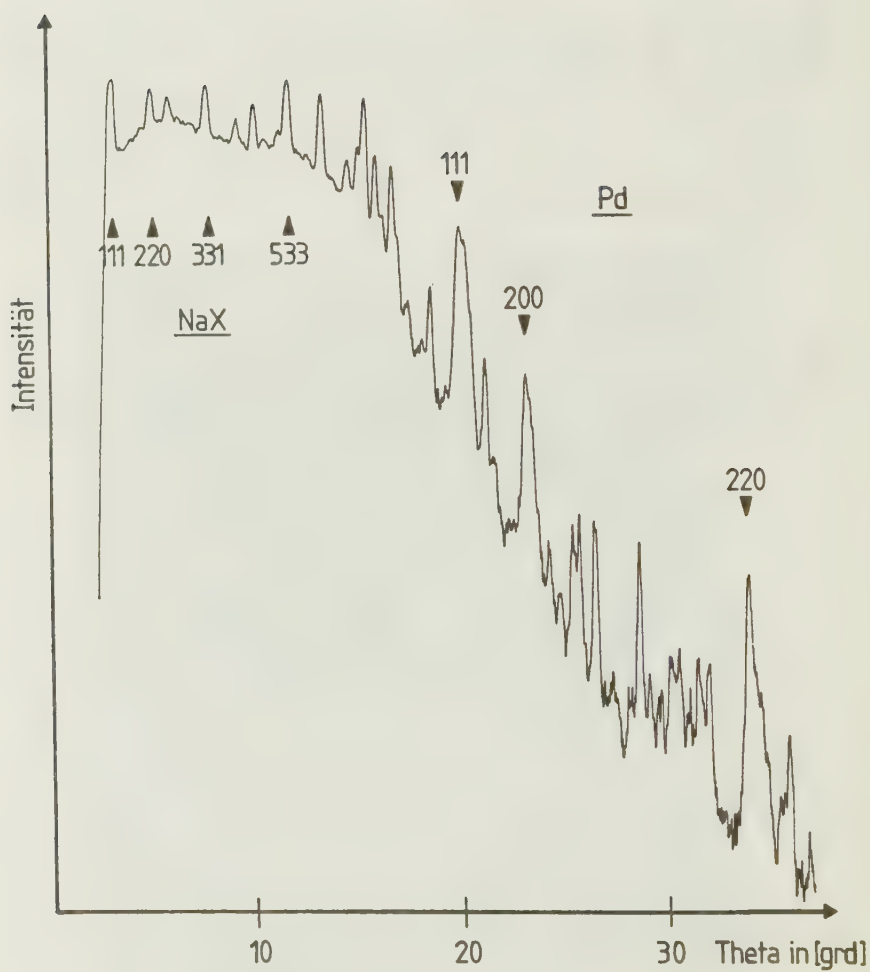


Abb. 2.5: Debye-Scherrer-Diagramm von KAT II

2. EXPERIMENTELLES

Die Tab. 2.1 führt die Werte auf, die bei den Messungen zur N_2 -Physisorptionskapazität (BET-Methode) erhalten wurden. Sie liegen alle-
samt im für NaX-Zeolithe typischen Bereich der spezifischen Oberfläche
von 500 bis 700 m^2/g . Dabei zeigen sich zwar Unterschiede zwischen den
BET-Werten von KAT II vor bzw. nach dessen Einsatz in der Reaktion
(42 Stunden "time-on-stream"), jedoch bleiben die Werte immer noch in
einem Bereich, in dem noch nicht mit einer ernstzunehmenden Zerstörung
der Kristallinität des Zeolithen zu rechnen ist.

Katalysatorcharge	Spezifische Oberfläche
KAT I vor Reaktion	690 m^2/g
KAT II vor Reaktion	723 m^2/g
KAT II nach Reaktion	555 m^2/g
KAT III vor Reaktion	540 m^2/g

Tab. 2.1: BET-Daten der Katalysatorchargen

3. UNTERSUCHUNG DER AUTONOM OSZILLIERENDEN REAKTION

Die ersten Abschnitte dieses Kapitels sind Experimenten zur "chemischen" Modellbildung gewidmet. Im Anschluß daran tritt dann die Betrachtung der Reaktion als dynamisches System in den Vordergrund. Insgesamt soll dieses Kapitel die Ausgangssituation für die im nächsten Kapitel beschriebenen Experimente zur getriebenen Reaktion schildern.

3.1 EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG DES KATALYSATORS

Ein zentraler Punkt bei den in der Einleitung dieser Arbeit aufgeführten Modellvorstellungen zur oszillierenden CO-Oxidation an Palladium ist die Annahme, daß in Abhängigkeit vom Zustand des Katalysators (metallischer oder oxidierten Zustand des Palladiums) die Reaktionsrate variiert (MÖLLER 84, JAEGER 86-1). K. Möller konnte röntgenographisch zeigen, daß mit fortschreitender Reaktionsdauer der Gehalt an metallischem Palladium im Katalysator abnimmt, während gleichzeitig Palladiumoxid nachweisbar wird. Darüber hinaus konnten Oszillationen der Reaktionsrate immer dann in qualitativer Weise reproduzierbar eingestellt werden, wenn der Katalysator zuvor unter Luftsauerstoff auf erhöhte Temperaturen aufgeheizt wurde.

Am Beginn dieser Arbeit stand deshalb eine Untersuchung darüber, wie sich eine Vorbehandlung des Katalysators einmal unter oxidierenden und zum anderen unter reduzierenden Bedingungen auf die Reaktion auswirkt. Dazu wurden 20 mg von KAT II entweder unter synthetischer Luft auf 603 K entsprechend 330 °C aufgeheizt und für 16 h so belassen, oder einer 30-minütigen Reduktion unter Wasserstoff bei jeweils der später während der Reaktion eingestellten Reaktortemperatur (503 K/230 °C oder 523 K/250 °C) unterzogen. Dabei wurde nicht auf vollständige Oxidation oder Reduktion des Katalysators Wert gelegt, sondern auf einen hinreichenden Unterschied im Reduktionsgrad. Dieser Unterschied kann einfacherweise über die Farbe des Katalysators festgestellt werden: oxidierte Proben zeigen eine rot-braune Färbung, reduzierte eine tief-schwarze.

Der Katalysator wurde auf dem undurchbohrten Silberteller in den Reaktor eingebracht und mit einer CO-Konzentration von 3,0 vol% beaufschlagt. Der reduzierte und der oxidierte Katalysator zeigten keine signifikanten Unterschiede im Umsatz, wohl aber im Muster der Oszillationen, die jeweils erhalten wurden, und im transienten Verhalten bei der Annäherung an diese oszillatorischen Zustände.

Bei 523 K/250 °C lag der maximale Umsatz für beide Vorbehandlungen bei jeweils 83%, während der aus der Fläche unter der Zeitserie ermittelte durchschnittliche Umsatz für den reduzierten Katalysator mit 82% etwas höher lag als der für den oxidierten Katalysator mit 80%.

Für 503 K/230 °C zeigte sich ein ähnliches Bild: der reduzierte Katalysator erreichte im Vergleich zum oxidierten Katalysator einen nur etwas höheren maximalen (75% zu 72%) wie auch mittleren Umsatz (71% zu 68%).

Die Abb. 3.1.a und 3.2.a zeigen jedoch die Unterschiede im Oszillationsmuster der bei 503 K Reaktortemperatur aufgenommenen Zeitserien, wie sie auch für 523 K Reaktortemperatur charakteristisch sind. Es sind jeweils die Zeitserien der CO-Ausgaskonzentration in inverser Form dargestellt, d.h. die CO-Maxima werden als Umsatzeinbrüche aufgezeichnet. Spätere

3. DIE AUTONOME REAKTION

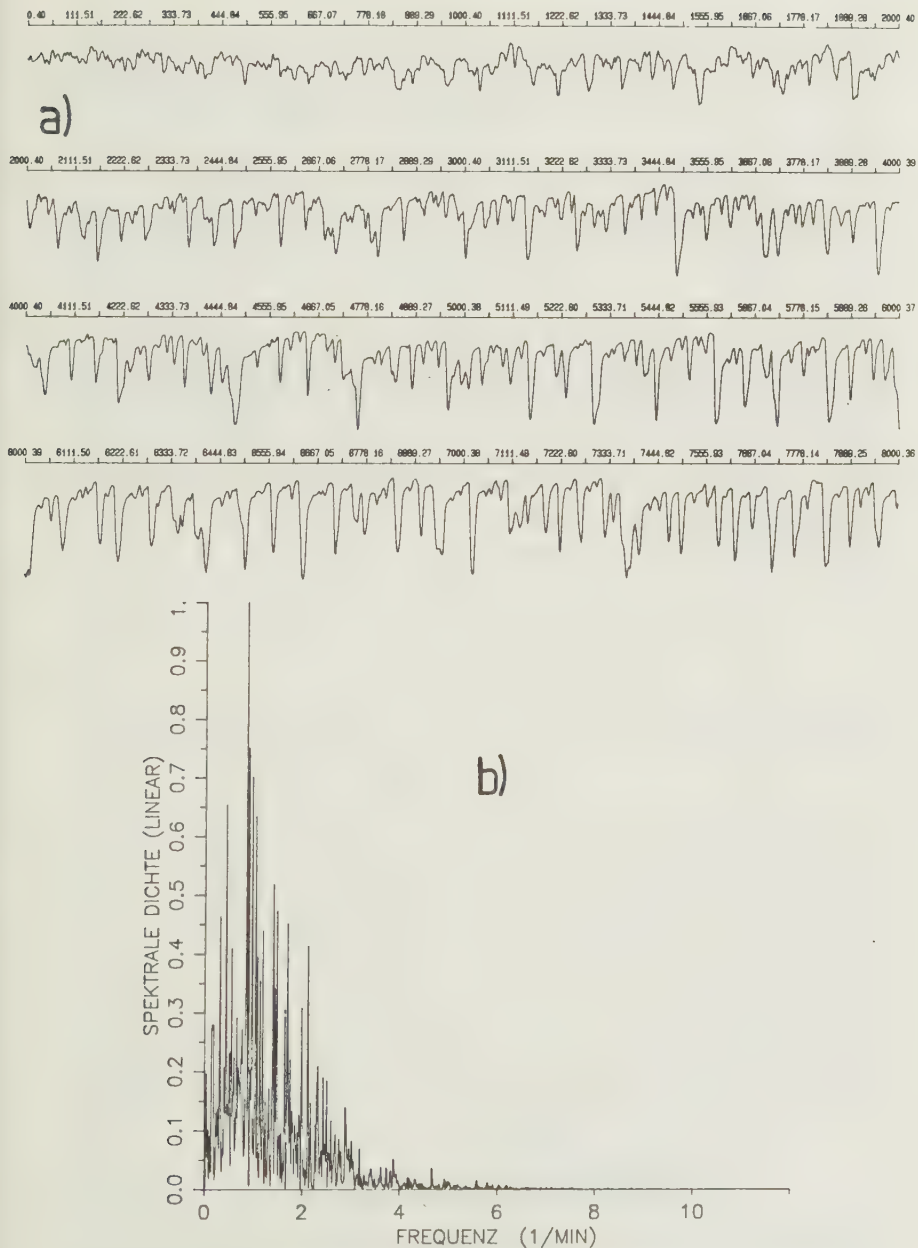


Abb. 3.1: a) Zeitserie des Umsatzes am vorab reduzierten Katalysator KAT II, b) zugehöriges lineares Fourier-Spektrum

3. DIE AUTONOME REAKTION

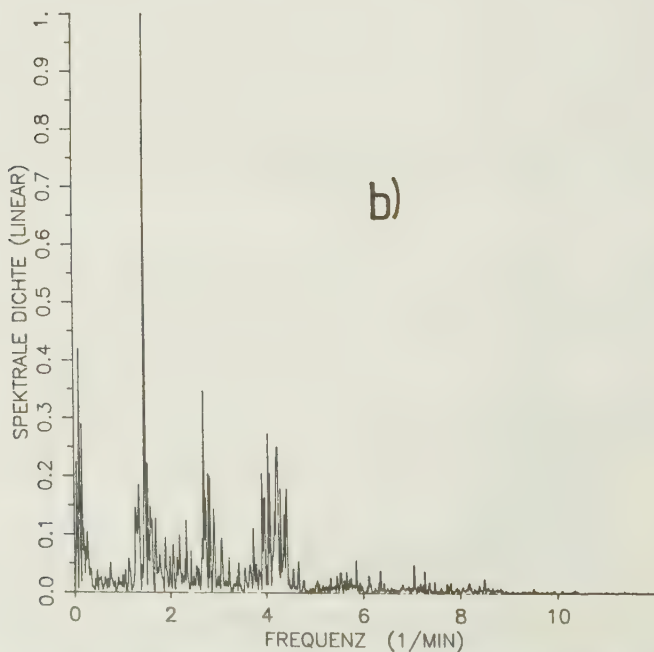
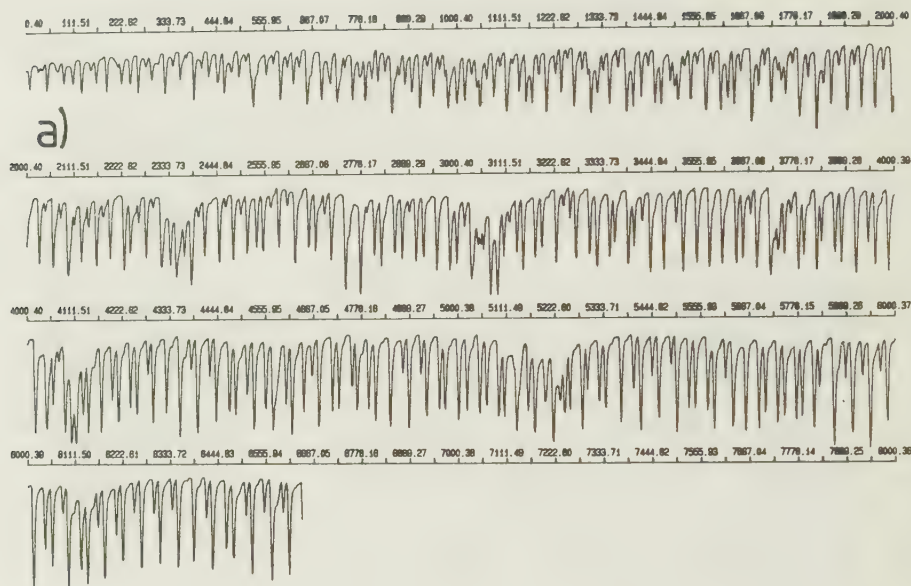


Abb. 3.2: a) Zeitserie des Umsatzes am vorab oxidierten Katalysator KAT II, b) zugehöriges lineares Fourier-Spektrum

3. DIE AUTONOME REAKTION

Vergleiche zwischen den so erhaltenen Umsatzzeitserien mit solchen aus CO_2 -Messungen ergaben völlig identische Ergebnisse im Falle der autonom oszillierenden Reaktion.

Der reduzierte Katalysator erreicht sofort nach dem Reaktionsstart den maximalen Umsatz, wobei die Oszillationen sich erst langsam ausbilden (s. Abb. 3.1.a). Der oxidierte Katalysator hingegen erreicht den maximalen Umsatz erst nach 30-40 min (diese Phase ist in Abb. 3.2.a weggelassen), während die Oszillationen allerdings sofort nach Reaktionsstart einsetzen. Der Anstieg des Umsatzes ist vermutlich auf die teilweise Reduktion des Katalysators durch CO während der Reaktion zurückzuführen.

Nach dieser transienten Phase findet man für den oxidierten Katalysator höherfrequente und kürzer andauernde Umsatzeinbrüche, die zudem auf den ersten Blick etwas regelmäßiger aussehen als diejenigen bei dem reduzierten Katalysator. Dies findet seine Bestätigung in den Frequenzanalysen der Zeitreihen. Abb. 3.1.b und Abb. 3.2.b zeigen die für die jeweils 3276 Sekunden langen Intervalle (entsprechend 8192 Datenpunkten) erhaltenen Fourier-Spektren in linearer Auftragung (mehr zu den Fourier-Spektren s. Abschnitt 3.5).

Während die Fourier-Transformation für den reduzierten Katalysator ein vergleichsweise breitverteiltes Frequenzspektrum mit maximaler Intensität bei $0,86 \text{ min}^{-1}$ ergibt, findet man für den oxidierten Katalysator ein Spektrum mit maximaler Intensität bei $1,48 \text{ min}^{-1}$ und einer gewissen Strukturierung der Peakgruppierungen durch lokale Intensitätsmaxima bei angenähert ganzzahligen Vielfachen der stärksten Frequenz.

Obwohl an dieser Stelle bei verschiedener Vorbehandlung kein scharf faßbarer Übergang im qualitativen Verhalten (im Sinne einer Bifurkation) beobachtet werden kann, so scheint bei dem oxidierten Katalysator dennoch ein die Oszillationen synchronisierender Mechanismus stärker einzugreifen als bei dem reduzierten Katalysator.

Hierbei muß berücksichtigt werden, daß sich beide Katalysatoren erst einem im zeitlichen Mittel der Oszillationen stationären Zustand mit einer gewissen Grundverteilung an Pd und PdO nähern müssen, so daß für genügend lange Beobachtungszeiträume eine Annäherung der Oszillationsmuster des reduzierten und des oxidierten Katalysators zu erwarten ist. Dieses transiente Verhalten hängt vom Reaktionszustand ab, denn es konnte beobachtet werden, daß der reduzierte Katalysator sich in seinem Verhalten bei einer Reaktortemperatur von 503 K demjenigen des oxidierten Katalysators innerhalb von 2-3 Stunden stärker angenähert hatte als bei 523 K. Dies äußert sich u.a. in der maximalen Amplitude der Umsatzeinbrüche, die bei 523 K 0,5 vol% CO für den oxidierten und nur 0,17 vol% für den reduzierten Katalysator betrug, während bei 503 K mit 0,42 vol% CO für den oxidierten und 0,54 vol% für den reduzierten Katalysator vergleichbare Werte gemessen wurden.

3.2 EINFLUSS DES REAKTIONSSTARTS

Bei vergleichsweise geringen Eingangskonzentrationen an Kohlenmonoxid (um 0,5 vol%) gibt es für die Art und Weise des Startens der Reaktion zwei im Ergebnis unterschiedliche Methoden.

Bei der für alle im weiteren beschriebenen Experimente benutzten

3. DIE AUTONOME REAKTION

Methode I wurde nach der Standardvorbehandlung (16 h unter synthetischer Luft bei 603 K) zunächst die Reaktortemperatur auf den gewünschten Wert von 483 K/210 °C gesetzt und die Einstellung des Temperaturgleichgewichts abgewartet. Erst danach wurde die Reaktandenmischung in den Reaktor zum Start der Reaktion eingelassen.

Bei Methode II wurde zum Reaktionsstart die Reaktortemperatur zwar ebenfalls von 603 auf 483 K gesetzt, jedoch wurde schon bei einer Ist-Temperatur von etwa 543 K/270 °C der Eduktstrom dem Katalysator zugeführt.

Die verschiedenen Methoden hatten trotz identischer Einstellung der Kontrollparameter bei der Reaktion drastische Unterschiede im Systemverhalten zur Folge. Während Methode I die für vorangegangene Messungen von K. Möller (JAEGER 86-1) charakteristischen, von einem hohen Umsatzniveau ausgehenden Einbrüche eher geringer Frequenz und großer Amplitude erzeugte, konnte über Methode II ein weniger reaktiver Zustand des Katalysators mit hochfrequenten Oszillationen kleiner Amplitude erhalten werden. Die Oszillationen nahmen zudem mehr den Charakter von sinusförmigen, gleichmäßigen Schwingungen an. Tab. 3.1 stellt für KAT I und KAT II die teilweise aus mehreren Messungen stammenden Beobachtungen zur CO₂-Produktion zusammen.

	KAT I		KAT II	
	Methode I	Methode II	Methode I	Methode II
maximaler Umsatz [%]	89/90	69/75	98	80
mittlere Oszillationsfrequenz [min ⁻¹]	2,2/2,3	5,4/14,0	0,7	14,0
maximale Oszillationsamplitude [vol%]	0,2/0,23	0,02/0,11	0,13	<0,02

Tab.3.1: Einfluß des Reaktionsstarts auf die Produktozillationen (T_R=483 K/210 °C, [CO]_{Ein}=0,5 vol%, 20 mg Katalysator)

Der Reaktionsstart nach Methode II führte zu einem mindestens im Bereich von einigen Stunden stabilen Zustand der Oszillationen. Dieser Zustand konnte jedoch innerhalb kürzester Zeit in den für einen Reaktionsstart nach Methode I charakteristischen Zustand überführt werden, indem zunächst die Reaktortemperatur auf einen Wert abgesenkt wurde, ab dem die Reaktion verlöscht, d.h. in einen unteren, stabil stationären Zustand übergeht. Im Anschluß daran wurde wieder die vorher innegehabte Reaktortemperatur von 483 K/210 °C eingestellt. Dies bewirkte ein Zünden der Reaktion und die Einnahme eines oberen, oszillatorischen Zustandes

3. DIE AUTONOME REAKTION

auf hohem Umsatzniveau mit eher niederfrequenten Einbrüchen großer Amplitude.

Der umgekehrte Weg ist nicht beschreibbar. Wird nach einem Start der Reaktion nach Methode I versucht, durch kurzfristiges Erhöhen und Wiederabsenken der Reaktortemperatur die Reaktion zu beeinflussen, so gehen die Oszillationen bei gleichbleibend hohem Umsatzniveau (um 90%) eher zu größeren Oszillationsamplituden über, wobei die Frequenzen niedrig bleiben (um 2 min⁻¹).

Dieser Weg kann jedoch benutzt werden, um einen zuvor reduzierten Katalysator zu Oszillationen größerer Amplitude zu führen, als sie bei einer Entwicklung mit konstant gehaltener Reaktortemperatur beobachtet werden können. Bei einer in der Vorbehandlung durch Wasserstoff reduzierten Charge von KAT II wurde diese Methode angewendet, nachdem die Oszillationsamplitude nach 2,5 h Reaktionsdauer bei konstant 483 K/210 °C und einer Eingangskonzentration an CO von 0,5 vol% nicht über 0,04 vol% hinausging. Jeweils 10-20 minütige "Temperaturpulse" durch kurzfristiges Aufheizen auf 493, später 503 und schließlich 523 K (220, 230 bzw. 250 °C) mit zwischenzeitlichem Zurückstellen der Reaktortemperatur auf 483 K/210 °C bewirkten eine sofortige Vergrößerung der Amplitude auf 0,06, dann 0,07 und zuletzt 0,08 vol%.

3.3 EINFLUSS VON WASSERSTOFF-BEIMENGUNGEN

Nimmt man an, daß die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verhaltensweisen der Reaktion mit einer unterschiedlich weit fortgeschrittenen Annäherung an einen Zustand des Katalysators mit einer gewissen Verteilung an Pd- und PdO-Anteilen zusammenhängen, so sollte eine Beimischung von Wasserstoff in den Reaktandenstrom während der Reaktion diesen Zustand zugunsten der Reduktion von Palladiumoxid verschleben können.

Führt man dieses Vorhaben nun während eines oszillatorischen Zustandes der Reaktion aus, so beobachtet man ein sofortiges Verschwinden der Oszillationen, verbunden mit einer Einnahme eines stabil stationären Zustandes mit geringfügig erhöhtem Umsatz. Dabei genügen schon geringe Mengen an Wasserstoff im Eduktstrom; für 2,0 vol% CO-Konzentration und 0,33 vol% H₂-Konzentration konnten an KAT III bei einer Reaktortemperatur von 483 K/210 °C die Oszillationen durch eine 30-sekündige H₂-Beimengung unterbunden werden. Etwa 90 s nach Abschalten des Wasserstoffstroms stellten sich die zuvor beobachteten Oszillationen wieder ein (s. Abb. 3.3).

Das Verschwinden der Oszillationen hängt nicht mit einer durch die Wasserstoffoxidation bedingten Temperaturzunahme des Katalysators zusammen, denn die über den Silberteller gemessene integrale Temperaturerhöhung der Schüttung betrug nur etwa 1 K.

Offenbar genügt ein derart kurzer Wasserstoffpuls nur zur momentanen Beeinflussung der Reaktion und nicht zur dauerhaften Reduktion des Katalysators. Dies ist auch nicht zu erwarten, denn schon frühere Untersuchungen des Verhaltens von Palladiumoxid (TAYLOR 33) zeigen, daß die Anwesenheit von CO die Reduktion von "Bulk"-PdO durch H₂ gerade behindert.

Dies kann als Hinweis auf eine Beteiligung nur der obersten Atomlagen der Katalysatoroberfläche (z.B. von dünnen Oxidschichten) am Reaktions-

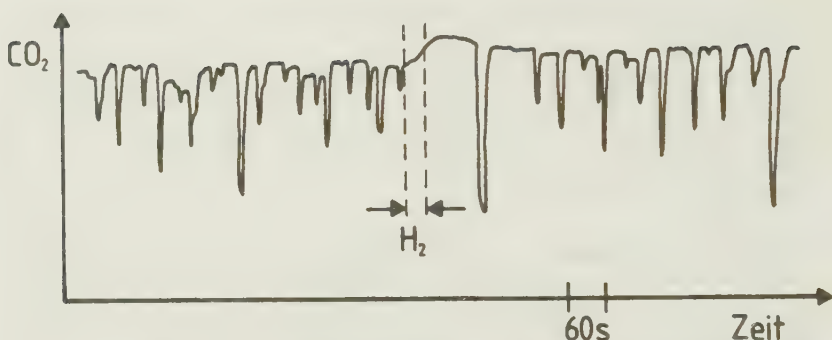


Abb. 3.3: Einfluß von H_2 -Beimengungen in die Reaktandenzufuhr während eines oszillatorischen Zustandes

verlauf gewertet werden, denn derartige Oberflächenphasen sollten sehr viel anfälliger für eine Reduktion durch Wasserstoff sein, gleichzeitig aber auch wieder schneller aufgebaut werden, als es für eine Durchoxidation des "Bulks" eines Pd-Teilchens möglich ist.

3.4 PHASENBEZIEHUNGEN ZWISCHEN EDUKT- UND PRODUKTOSZILLATIONEN

Ein Vergleich der Zeitserien von CO-Restgaskonzentration und CO_2 -Produktion zeigt nach Befreiung von allen apparativ bedingten Zeitversätzen keinen Phasenunterschied zwischen CO-Verbrauch und CO_2 -Produktion im autonom oszillierenden Zustand der Reaktion. Eine maximale CO_2 -Konzentration entspricht genau einer minimalen CO-Restgaskonzentration, und ein Einbruch der CO_2 -Kurve liegt genau über einem Peak für CO (o. Abb.).

Neben dieser IR-spektroskopischen Untersuchung der Phasenbeziehung zwischen CO und CO_2 wurde auf anderem Wege überprüft, ob ein Zeitverzug zwischen der Kohlendioxidproduktion und dem Sauerstoffverbrauch vorliegt. Dazu wurde die im experimentellen Teil bereits erwähnte Methode der quasi-simultanen massenspektrometrischen Verfolgung von CO_2 - und O_2 -Konzentration angewendet.

Um bei der Messung von Sauerstoff durch das Massenspektrometer eine höhere Empfindlichkeit zur besseren Auflösung der O_2 -Oszillationen zu erzielen, mußte die Reaktion mit einem möglichst geringen Sauerstoffanteil im Eduktgemisch durchgeführt werden. Dazu wurden 20 mg von KAT III auf dem undurchbohrten Silberteller mit einer CO-Eingangskonzentration von 3,0 vol% beaufschlagt, wobei über die zweite Einheit der thermischen Massendurchflußregler ein Sauerstoffstrom in einen Trägerstrom von reinem Stickstoff eingespeist wurde. Unter diesen Voraussetzungen konnten bei einer Reaktortemperatur von 543 K/270 °C und einer O_2 -Konzentration von 2,8 vol% sofort Oszillationen erhalten werden, deren Amplitude 0,26 vol% CO ausgehend von einem maximalen Umsatz von 72% betrug (diese Daten wurden aus der über ein CO-URAS gemessenen Zeitserie ermittelt).

Dabei zeigte sich, daß auch der Verlauf der Sauerstoffkonzentration

3. DIE AUTONOME REAKTION

angenähert das inverse Bild der Kohlendioxidproduktion ergibt (s. Abb. 3.4).

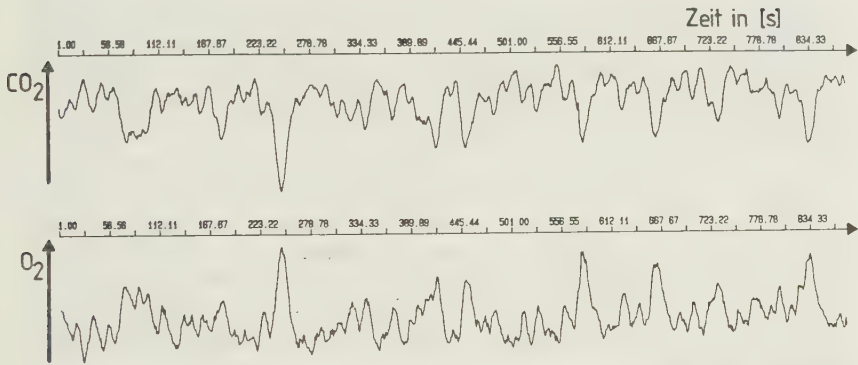


Abb. 3.4: Zeitserien der CO₂-Produktion (obere Kurve) und des O₂-Verbrauchs (untere Kurve)

Dies bedeutet zusammengefaßt, daß zumindest auf der makroskopischen Beobachtungsebene keine Phasenverschiebungen bezüglich der Eduktkonzentrationen bei der Modellbildung zu berücksichtigen sind, wie sie z.B. bei der Ethanoloxidation (JAEGER 86-2) festgestellt wurden.

3.5 DAS DYNAMISCHE VERHALTEN DER AUTONOM OSZILLIERENDEN REAKTION

Vorbereitend für die Experimente zur periodisch getriebenen Oxidation von Kohlenmonoxid wurde das Verhalten der autonomen Reaktion untersucht, allerdings nur in einem gegenüber den bisherigen Arbeiten an diesem speziellen Reaktionssystem (MÖLLER 84) eingeengten Parameterbereich. Diese Messungen sollten insbesondere dazu dienen, mittels verschiedener Methoden das autonome Verhalten für einen späteren Vergleich zum getriebenen System hinreichend genau zu charakterisieren. Es wurde in der Hauptsache versucht, eine Entscheidung bezüglich des Charakters der Oszillationen (periodisch, quasiperiodisch, chaotisch) zu treffen, die nach Möglichkeit auch auf quantitativen Betrachtungen fußen sollte.

Da die CO-Oxidation im folgenden durch eine periodische Variation der CO-Eingangskonzentration getrieben werden sollte, lag es nahe, sich an dieser Stelle auf das Verhalten in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid zu konzentrieren, während die anderen Parameter wie Reaktortemperatur, Schüttmenge an Katalysator, Strömungsgeschwindigkeit u.ä.m. bei Werten konstant gehalten werden sollten, die ein oszillatorisches Verhalten der Reaktion gewährleisten.

Für eine Schüttung von 20 mg an KAT III, die direkt auf der in den Reaktor eingelassenen Fritte lagerte, und bei der Standardreakortemperatur von 483 K/210 °C wurde das autonome System auf sein Frequenzverhalten, seinen Informationszerfall (Autokorrelation, Ljapunov-Exponent) und seine Dimensionalität (Korrelationsdimension) hin untersucht.

Frequenzverhalten

Bei der Untersuchung des Verhaltens getriebener Oszillatoren wird zumeist ein System mit einfachen Grenzyklus-Oszillationen als autonomer Oszillator ausgewählt (KEVREKIDIS 86-1). Solcherart Schwingungen sind mit zwei Variablen hinreichend beschreibbar und können u.a. anhand einer bestimmten "natürlichen" Frequenz f_0 charakterisiert werden. Bei Einschalten einer periodischen Störung erhöht sich die Dimension des Gesamtsystems um Eins.

Bei der hier untersuchten oszillierenden CO-Oxidation an palladium-dotierten Zeolithen liegen die Dinge etwas komplizierter, denn die autonomen Oszillationen sind nur durch ein Spektrum an Frequenzen und nicht durch eine einzige Frequenz gekennzeichnet. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit ist daher der Analyse der Frequenzspektren gewidmet, wie sie durch Fourier-Transformation (Fast-Fourier-Transform-Algorithmus) der bei verschiedenen CO-Eingangskonzentrationen zwischen 0,5 und 3,0 vol% aufgenommenen Zeitserien der CO-Restgaskonzentration gewonnen wurden.

Bei der Fourier-Transformation wird eine diskrete Zeitreihe $x(t)$ aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich übertragen, indem die Ursprungsfunktion wie folgt angenähert wird:

$$x(t) = \sum_{n=0}^{(N/2)-1} (a_n \sin(2\pi t/T_n) + b_n \cos(2\pi t/T_n)).$$

Dabei ist T_n die Periodendauer der n -ten harmonischen Schwingung mit der Frequenz $2\pi/T_n$. Für N Punkte der diskreten Zeitserie $x(t)$ ergeben sich $N/2$ Fourierkoeffizienten, wobei sich die Intensität einer Frequenzkomponente aus der Summe der Amplitudenquadrate $A(n) = (a_n)^2 + (b_n)^2$ errechnen läßt. Die erhaltenen Intensitäten wurden auf den stärksten Frequenzpeak bzw. eine spektrale Dichte von 0 bis 1 normiert.

Die mögliche Auflösung eines Spektrums läßt sich für diskrete Fourier-Transformationen aus der Fundamentalfrequenz $f_F = 1/T$ (T ist die Länge des untersuchten Zeitintervalls und entspricht dem Produkt aus der Anzahl N und dem Abstand Δt der Meßwerte) ansehen, da nur ganzzahlige Vielfache $k \cdot f_F$ ($k=0,1,\dots,(N/2)-1$) als Frequenzkomponenten auftreten können (TAYLOR 76).

Die Spektren wurden aus Intervallen von jeweils 1638 s Länge entsprechend 4096 Datenpunkten (2,5 Hz Meßraster) ermittelt. Dabei konnte eine genügende Auflösung der Frequenzpeaks im Spektrum von etwa $0,037 \text{ min}^{-1}$ bei gleichzeitig vertretbarer Meßdauer während der Experimente erzielt werden.

Es werden hier nur linear aufgetragene Intensitäten (spektrale Dichten) gezeigt, da eine logarithmische Darstellung keine weiteren Erkenntnisse bringt, sondern durch ihre verzerrende Skalierung die Spektrenfeinstruktur bei Peaks geringerer Intensität eher noch verschleiert.

Allgemein zeigte sich, daß der relevante Teil der linear aufgetragenen Frequenzspektren sich auf einen Frequenzbereich von 0 bis 12 min^{-1} beschränkte. Über diesen Bereich hinaus wurden die Intensitäten zu gering.

Die Hauptfrequenzen f_p (jeweils der Peak mit der höchsten Intensität) liegen bei Frequenzen von etwa 1 bis 4 min^{-1} und zeigen einen zunächst

recht kompliziert erscheinenden Gang bei variiertem CO-Konzentration (s. Abb. 3.5). Die bei Konzentrationen von 1,9 bis 2,3 vol% CO auftretenden hohen Hauptfrequenzen fallen aus dem Trend einer allmählichen Zunahme der Frequenzen für abnehmende Konzentration heraus. Nimmt man jedoch die gerade bei diesen hohen Hauptfrequenzen sehr stark auftretenden angenähert sub- und ultrasubharmonischen Frequenzen (z.B. bei $1/3 f_p$ oder $2/3 f_p$) mit in die Betrachtung hinein, so erkennt man bei Eintragung der Hauptfrequenzen dieser Peakgruppierungen, daß der autonome Oszillator die durch Interpolation in Abb. 3.5 zu erwartenden Frequenzen zwar nicht als stärkste, so doch immerhin als (ultra-) subharmonische Schwingung beibehält.

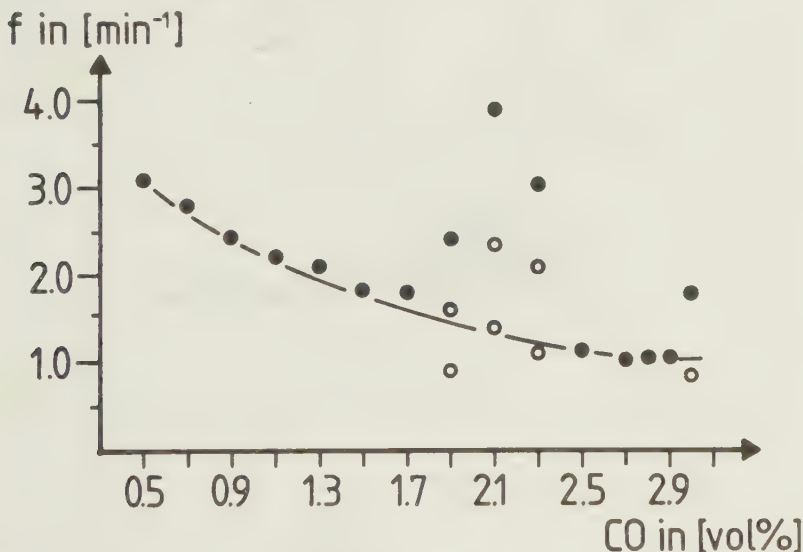


Abb. 3.5: Frequenzverhalten der autonomen Oszillationen als Funktion der CO-Eingangskonzentration, (●) Hauptfrequenz f_p im Spektrum, (○) stärkste Frequenz der zu f_p annähernd (ultra-) subharmonischen Peakgruppen

Dieses Ergebnis läßt sich interpretieren, indem der stetige Frequenzgang inklusive der (ultra-)subharmonischen Frequenzpeaks im wesentlichen dem oszillatorischen Verhalten eines bestimmten Bereiches des Katalysators zugeschrieben wird, während die Unstetigkeiten bezüglich des Ganges der Hauptfrequenz als Folge der Kopplung dieses Bereiches mit anderen oszillatorischen Bereichen zu sehen sind. Das Frequenzverhalten liefert damit einen Hinweis auf die Existenz von lokalen Oszillatoren innerhalb einer Katalysatorschüttung.

Als Beispiele für die Fourier-Spektren an dieser "Unstetigkeitsstelle" im Frequenzgang seien die für 2.5 bzw. 2.3 vol% CO erhaltenen Frequenzverteilungen gezeigt (Abb. 3.6.a und b).

3. DIE AUTONOME REAKTION

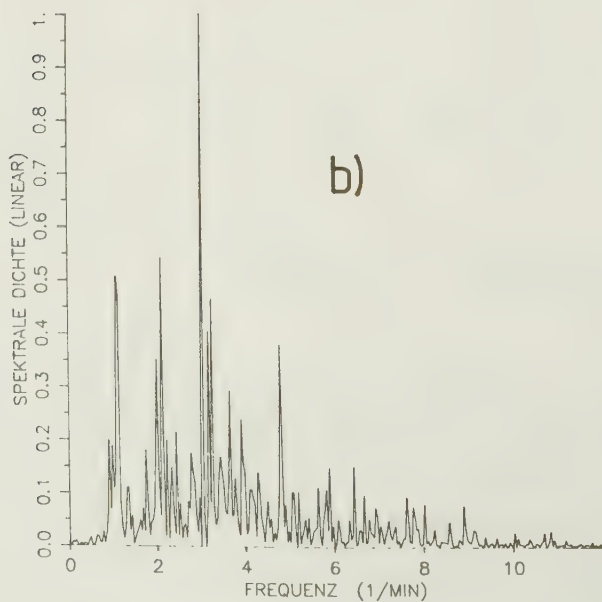
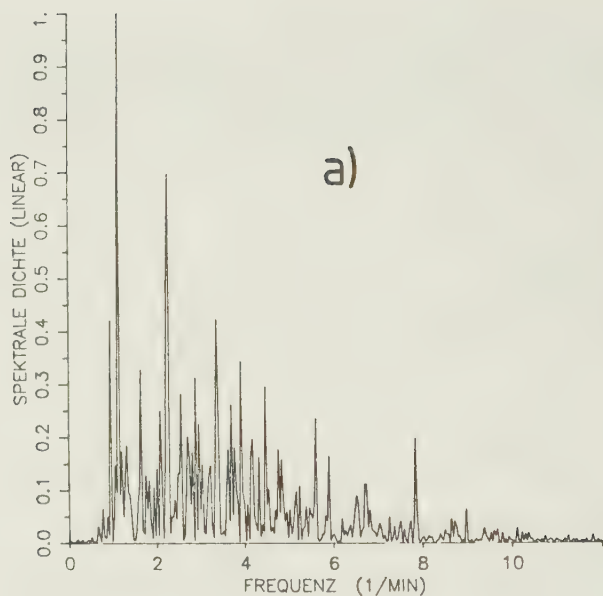
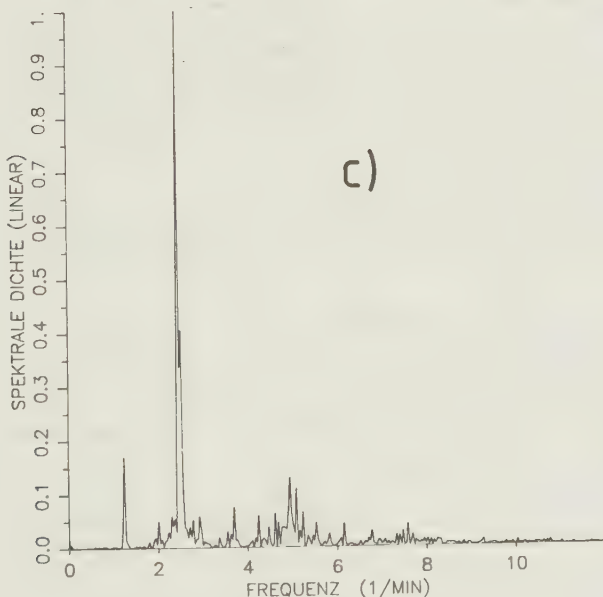


Abb. 3.6: Lineare Fourier-Spektren der autonomen Oszillationen für CO-Eingangskonzentrationen von a) 2,5 vol%, b) 2,1 vol% , c) 0,9 vol%

3. DIE AUTONOME REAKTION

Die Untersuchung von berechneten Zeitserien, bei denen die typischen Umsatzeinbrüche durch stückweise lineare Funktionen angenähert wurden, führte zu der Schlußfolgerung, daß Frequenzpeaks geringerer Intensität bei höheren Harmonischen der Hauptfrequenz ($n f_p$) in der Hauptsache dem starken Abweichen von rein sinusförmigen Schwingungsmustern zuzuordnen sind. Bei der Absenkung der CO-Konzentration macht sich neben der verschobenen Hauptfrequenz auch eine weitgehende Spektrenvereinfachung bemerkbar. Die bei 1,7 vol% CO noch recht breite Verteilung der Frequenzpeaks geht ab 1,5 vol% CO in eine Verteilung mit zunehmend scharf heraustretender Hauptfrequenz f_p und ihrer jeweils noch bei ca. $\frac{1}{2}f_p$ liegenden subharmonischen bzw. bei ca. $2f_p$ liegenden harmonischen Frequenz über. Ein Beispiel dafür bringt die Abb. 3.6.c, die das für 0,9 vol% CO erhaltene Spektrum zeigt.



Fortsetzung von Abb. 3.6:

Die bei geringer CO-Eingangskonzentration erhaltenen Oszillationen kommen in der Dominanz ihrer Hauptfrequenz im Fourier-Spektrum den Grenzzyklus-Oszillationen mit ihrer festen natürlichen Frequenz sehr nahe. Eine Interpretation dieses Verhaltens im Hinblick auf das Ausmaß der Synchronisation von Katalysatorbereichen untereinander wird im weiteren Verlauf der Arbeit versucht (s. Abschnitt 4.6 und 4.7).

Obwohl die Fourier-Spektren bestimmte Merkmale periodischer Oszillationen (diskrete und nicht kontinuierliche Frequenzverteilungen) aufweisen, darf bei der Analyse der Spektren nicht übersehen werden, daß immer sehr viel mehr Frequenzpeaks vorliegen, als sie in einfacher Weise der Hauptfrequenz bzw. ihren gebrochen- oder ganzzahligen Vielfachen zuzuordnen sind. Die Fourier-Spektren ähneln dabei denjenigen, wie sie z.B. für schwach chaotisches Verhalten des Rössler-Attraktors gefunden

3. DIE AUTONOME REAKTION

werden (ABRAHAM 83): einem diskreten Spektrum von angenähert periodischem Verhalten ist ein gewisser "Rauschanteil" beigemischt.

Dies deutet zwar auf einen eher schwach chaotischen Charakter der autonomen Oszillationen hin, jedoch ist darüber anhand der Fourier-Spektren allein keine endgültige Entscheidung zu treffen. Auch Schwingungsmuster hoher Periodizität, aber mit extrem vielen Umläufen pro Periode oder solche quasiperiodischer Natur können ein Frequenzspektrum stark komplizieren.

Untersuchung der Autokorrelation

Als eine weitere Methode zur Untersuchung des oszillierenden Verhaltens der Reaktion bietet sich die Bestimmung der Korrelation von zwei Beobachtungen in einer Zeitreihe an. Diese kann für zunehmende Zeitabstände zwischen zu vergleichenden Beobachtungen (hier: Meßwerten zur CO-Restgaskonzentration) ermittelt werden und ermöglicht damit eine Aussage über den Informationszerfall in einer Zeitserie. Dies liefert ein weiteres Kriterium für den Entscheid zwischen periodischem und nicht-periodischem Verhalten.

Für N Meßwerte x_t ($t=1, \dots, N$) bzw. $N-1$ Paare $(x_1, x_2) \dots (x_{N-1}, x_N)$ ist der Autokorrelationskoeffizient wie folgt definiert (CHATFIELD 82):

$$r_1 = \frac{\sum_{t=1}^{N-1} (\overline{x_t - \overline{x_{(1)}}})(\overline{x_{t+1} - \overline{x_{(2)}}})}{\sqrt{\sum_{t=1}^{N-1} (\overline{x_t - \overline{x_{(1)}}})^2 \sum_{t=1}^{N-1} (\overline{x_{t+1} - \overline{x_{(2)}}})^2}} \quad (\text{Gl. 3.1}).$$

Dabei können $\overline{x_{(1)}} = \sum_{t=1}^{N-1} x_t / (N-1)$ (Mittelwert der ersten $N-1$ Beobachtungen)

und $\overline{x_{(2)}} = \sum_{t=2}^N x_t / (N-1)$ (Mittelwert der letzten $N-1$ Beobachtungen)

näherungsweise gleichgesetzt werden. Auf dieser Basis kann man eine einfachere Form von Gl. 3.1 formulieren:

$$r_1 = \frac{\sum_{t=1}^{N-1} (\overline{x_t - \overline{x}})(\overline{x_{t+1} - \overline{x}})}{(N-1) \sum_{t=1}^N (\overline{x_t - \overline{x}})^2 / N} \quad (\text{Gl. 3.2}),$$

wobei nun $\overline{x} = \sum_{t=1}^N x_t / N$ ist.

Für große N wird $N/(N-1)$ nahezu gleich eins, so daß der Nenner in Gl. 3.2 weiter vereinfacht werden kann. Führt man zusätzlich statt der festen Versatzzeit zwischen x_t und x_{t+1} eine variable Verschiebung k zwischen den Werten x_t und x_{t+k} ein, so erhält man zu guter Letzt:

$$r_k = \frac{\sum_{t=1}^{N-k} (\overline{x_t - \overline{x}})(\overline{x_{t+k} - \overline{x}})}{\sum_{t=1}^N (\overline{x_t - \overline{x}})^2} \quad (\text{Gl. 3.3}).$$

3. DIE AUTONOME REAKTION

Dieser Autokorrelationskoeffizient r_k mit Verschiebung kann nunmehr für verschiedene k berechnet werden. Eine Auftragung von r_k über k ("Korrelogramm") ergäbe z.B. für einen stabil stationären Zustand einen konstanten Koeffizienten $r_k=1$, da alle Meßwerte gleich sind. Im Vergleich dazu würde eine streng periodische Funktion einen ebenfalls periodischen Verlauf von r_k zeigen; innerhalb einer Periode wechselt r_k im Intervall $[-1,+1]$ mit derselben Periodizität wie die Ursprungszeitserie.

Für nicht streng periodische Vorgänge tritt ein Informationszerfall auf, d.h. der Autokorrelationskoeffizient geht für zunehmende Verschiebung k gegen Null.

Einen Spezialfall bilden quasiperiodische Oszillationen (s. a. Abschnitt 4.7 zum Stichwort Quasiperiodizität); dort nimmt die Autokorrelation nach mehreren Schwingungen zunächst ab, im weiteren Verlauf des Korrelogramms jedoch wieder zu usw.. Es ergibt sich dadurch ein angenähert schwebungsartiges Muster im Korrelogramm, das je nach dem Verhältnis der in der Ursprungszeitserie vorkommenden Frequenzen ausfällt.

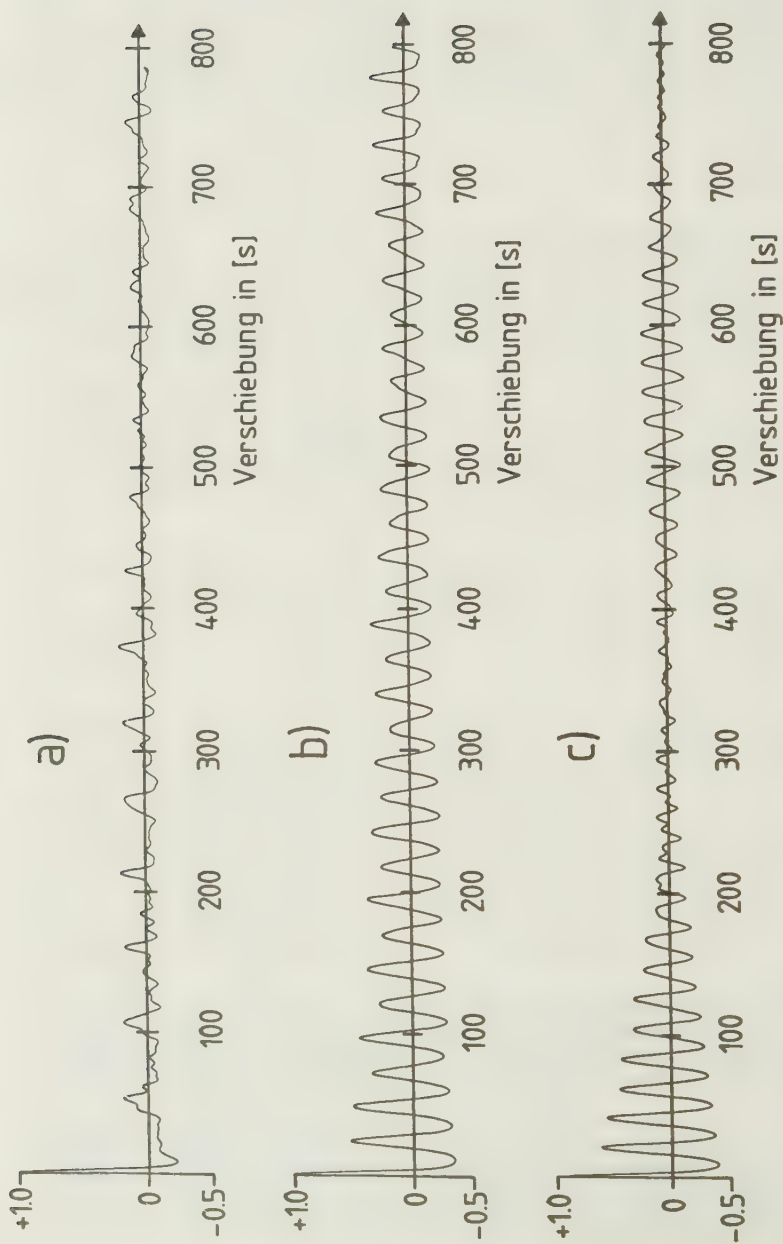
An drei Beispielen soll nun demonstriert werden, wie aus den Korrelogrammen der für variierte CO-Konzentration erhaltenen Zeitserien der CO-Restgaskonzentration einerseits die Geschwindigkeit des Informationszerfalls grob abgeschätzt werden kann, während andererseits aus dem Muster der Korrelationskurven auf weitere Eigenschaften der untersuchten Oszillationen geschlossen werden kann.

In Abb. 3.7.a ist für eine CO-Konzentration von 2,5 vol% ein rapider Zerfall der Autokorrelation festzustellen. Zwar sind angenähert periodisch auftretende Maxima von r_k erkennbar, doch erreichen diese nur geringe Werte. Schon nach etwa 40 s Verschiebung liegt der Autokorrelationskoeffizient nurmehr bei etwa 0,2 im Maximum, und nach weiteren 400 s Verschiebung ist die Korrelation praktisch null.

Dagegen ist das in Abb. 3.7.b dargestellte Verhalten für 0,9 vol% Eingangskonzentration an CO völlig anders geartet. Der Korrelationskoeffizient schwingt mit einer Periodendauer von knapp 25 s; dies entspricht der Hauptfrequenz $f_p=2,44 \text{ min}^{-1}$ im zugehörigen Fourier-Spektrum (s. Abb. 3.6.c). Auch nach 800 s Verschiebung ist eine gewisse Korrelation noch erkennbar, sowohl betreffs der absoluten Werte von r_k , als auch bezüglich der Periodizität. Während der Autokorrelationskoeffizient jedoch nur noch etwa 0,2 im Maximum erreicht, zeigt sich eine hohe Konstanz in der Periodendauer. Dies verdeutlicht, wie die autonomen Oszillationen einer Grundfrequenz folgen, durch Schwankungen in ihrer Amplitude jedoch insgesamt ein Informationsverlust unvermeidbar wird.

Wie die Fourier-Spektren bei der Frequenzanalyse deuten auch diese Korrelogramme auf eine Mischung von periodischem und zumindest schwach chaotischem Verhalten hin, wobei eine Erniedrigung der CO-Konzentration auch hier den periodischen Anteil verstärkt hervortreten läßt.

Abb. 3.7.c liefert ein Beispiel für ein Korrelogramm mit einem dem mittleren Informationszerfall überlagerten schwebungsähnlichen Verlauf von r_k , das bei einer CO-Konzentration von 0,7 vol% beobachtet wurde. Die ungefähre Periodendauer dieser "Schwebung" liegt bei ca. 550 s und entspricht im Rahmen der möglichen Genauigkeit der Differenz zwischen der Hauptfrequenz f_p im Fourierspektrum (ohne Abb.) und dem zweitinten-



Autokorrelationskoeffizienten als Funktion der Verschiebungzeit für autonome Oszillationen bei CO-Eingangskonzentrationen von a) 2,5 vol%, b) 0,9 vol%, c) 0,7 vol%

Abb. 3.7:

3. DIE AUTONOME REAKTION

sivsten Frequenzpeak bei f_q : $|f_p - f_q| = |2,81 - 2,92| \text{ min}^{-1} = 0,11 \text{ min}^{-1}$, entsprechend 545 s Periodendauer. Obwohl die beiden Frequenzen inkommensurabel sind (zumindest für kleine Koeffizienten m und n für den Vergleich $f_p = m/n \cdot f_q$), kann es sich wegen des starken Informationszerfalls nicht um eine rein quasiperiodische Oszillation handeln.

Der Informationszerfall geht bei den autonomen Oszillationen nicht nach einem einfachen Exponentialgesetz vor sich. Für eine dennoch durchgeführte Auftragung von $\ln(r_k)$ gegen k wurden die Werte von r_k immer an den Stellen ermittelt, wo ein Korrelogramm ein lokales Maximum aufweist, d.h. es wurde der Verlauf der Hüllkurve über der Autokorrelationskurve als Maß für die mittlere Abnahme der Korrelation gewählt.

Die zugehörige Abb. 3.8 zeigt zwei Bereiche für den Verlauf des Informationszerfalls. Im Anfangsbereich (für die Dauer der jeweiligen mittleren Schwingungsperiode) fällt der Autokorrelationskoeffizient für alle CO-Eingangskonzentrationen schneller ab als im weiteren Verlauf der Korrelogramme. Eine Abschätzung unter der Annahme, daß der Verlauf von

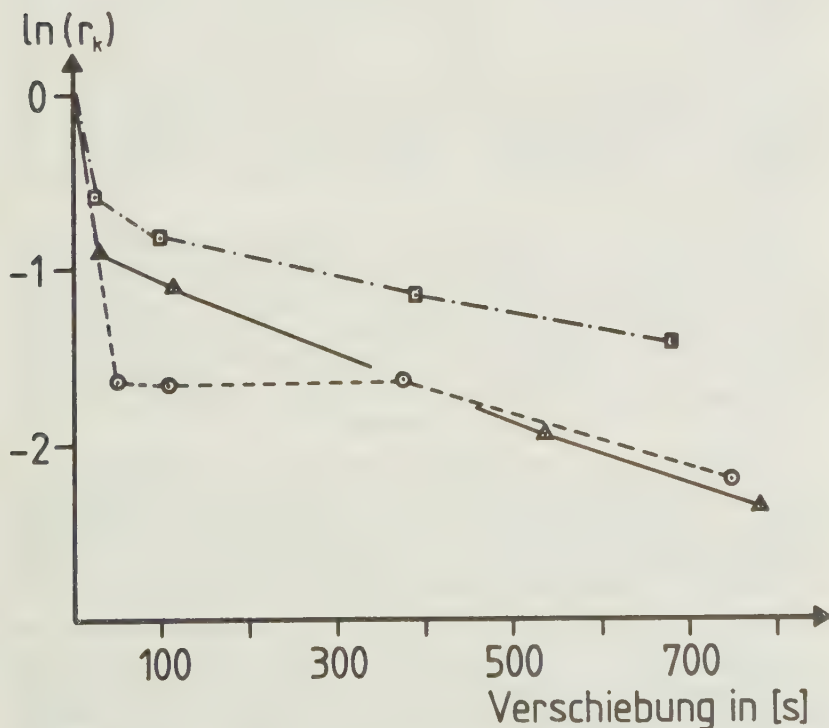


Abb. 3.8: Halblogarithmische Darstellung der mittleren Abnahme der Korrelation als Funktion der Verschiebungszeit für autonome Oszillationen bei CO-Eingangskonzentrationen von 2,5 vol% (○), 1,1 vol% (Δ), 0,9 vol% (◻)

3. DIE AUTONOME REAKTION

$\ln(r_k)$ bereichsweise linear abhängig von k sei, führt zu einer Halbwertszeit von größenordnungsmäßig 20 bis 30 s für den Informationszerfall im Anfangsbereich und 300 bis 400 s im weiteren Verlauf der Korrelogramme.

Der steile Anfangsbereich wird für abnehmende CO-Konzentration und damit einhergehender kürzerer mittlerer Periodendauer (s. Abb. 3.8) immer eher verlassen, so daß ein insgesamt langsamer Informationsverlust auftritt. Möglicherweise ist bei den "periodischeren" Oszillationen die Kurzzeitkorrelation durch häufigere Informationszufuhr (Oszillationen wären dabei als Informationspulse zu sehen) etwas verbessert. Demzufolge sollte sich im Falle der getriebenen Reaktion ein synchronisierender Einfluß der Pulsfunktion auf die autonomen Oszillationen eher im Anfangsbereich der Korrelogramme bemerkbar machen.

Bestimmung von Ljapunov-Exponenten

Die Frequenzspektren und Autokorrelationskurven geben Anlaß zu der Vermutung, daß die autonomen Oszillationen chaotischen Charakters sein könnten, auch wenn dieser nur schwach ausgeprägt zu sein scheint.

Das gegebene Mittel zur Untersuchung von chaotischen Bewegungen ist die Bestimmung ihrer Ljapunov-Exponenten. Da die einschlägige Literatur inzwischen Standardwerke zu diesem Thema aufweist (z.B. SCHUSTER 84), soll an dieser Stelle eine mehr qualitativ orientierte Einführung in das Konzept der Ljapunov-Exponenten genügen, wobei im Anschluß daran das Schergewicht auf die Ermittlung von Ljapunov-Exponenten aus experimentell gewonnenen Zeitserien gelegt wird.

Voraussetzung für die Berechnung von Ljapunov-Exponenten ist eine geeignete Darstellung der Dynamik des zu untersuchenden Systems, z.B. in Form einer Phasenraumdarstellung der Trajektorien, die durch gegeneinander erfolgende Auftragung relevanter Systemvariablen erstellt werden kann. Dies führt unmittelbar zum Begriff des Attraktors, denn die Entwicklung der Trajektorien eines deterministischen Systems liefert über eine Phasenraumdarstellung für unendlich lange Beobachtungszeiträume gerade diejenige räumliche Struktur, der alle Trajektorien zustreben bzw. von der alle Trajektorien angezogen werden.

Als einfaches Beispiel sei hier ein punktförmiger Attraktor angeführt; dort konvergieren alle Trajektorien, die an beliebigen Punkten in einem gewissen Anziehungsbereich des Attraktors (dem "Bassin der Attraktion") starten, zu einem stabilen Fixpunkt. Mit anderen Worten ausgedrückt: der Fixpunkt ist der Attraktor, und er beschreibt das Verhalten des Systems für unendlich lange Beobachtungszeiten in hinreichender Weise.

Ein Kennzeichen chaotischer Bewegungen ist nun die genaue Umkehrung des obigen Verhaltens, d.h. zunächst dicht benachbarte Punkte auf einem Attraktor bleiben zwar für alle Zeiten auf dem Attraktor (sonst würde dieser seiner Definition nicht genügen), werden aber im weiteren Verlauf der Zeit in exponentieller Weise voneinander getrennt. Diese Divergenz innerhalb eines Attraktors führt zu der für chaotische Systeme charakteristischen Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen: schon geringe Ungenauigkeiten bei der Bestimmung eines Anfangszustandes führen zu dramatischen Unterschieden im weiteren Verhalten des Systems, und zwar je nach dem Ausmaß der Divergenz.

3. DIE AUTONOME REAKTION

Der zunehmende Abstand r zweier ursprünglich benachbarter Punkte kann näherungsweise durch einen Exponentialansatz $r(t) \sim \exp(\lambda t)$ beschrieben werden. Ein großer positiver Ljapunov-Exponent λ bedeutet dabei eine starke Divergenz in der betrachteten Raumrichtung für zunehmende Zeiten t . Ein negativer Ljapunov-Exponent hieße, daß die Trajektorien mit der Zeit konvergieren, und ein Ljapunov-Exponent von Null wäre gleichbedeutend mit einer marginal stabilen Bewegung ohne Konvergenz oder Divergenz. Diese Möglichkeiten sollen nur kurz anhand von Beispielen für einen dreidimensionalen Phasenraum erläutert werden (s. auch SCHUSTER 84).

Hier ist zunächst für jede der drei Raumrichtungen ein Ljapunov-Exponent zu definieren, wobei die Exponenten nur in Form eines "Spektrums" ihrer Vorzeichen bzw. ihres Wertes von Null angegeben werden. Ein Fixpunkt ist durch ein Spektrum $(-, -, -)$ gekennzeichnet, d.h. Konvergenz aus allen Raumrichtungen auf einen Punkt. Wird einer der drei Koeffizienten zu Null, so nimmt das Spektrum das Aussehen $(0, -, -)$ an und beschreibt ein Grenzzyklusverhalten: die zeitliche Entwicklung der Punkte auf dem Attraktor zeigt weder Konvergenz noch Divergenz, während alle Punkte außerhalb des Attraktors diesem zustreben. Ein spezielles Beispiel für einen chaotischen Attraktor bildet das Spektrum $(+, 0, -)$ des sogenannten fremdartigen (engl.: "strange") Attraktors. Dieses Spektrum ist gleichbedeutend mit einer Divergenz der Trajektorien in einer Richtung und marginal stabiler Bewegung in einer zweiten Richtung auf dem Attraktor, bzw. Konvergenz der Trajektorien zum Attraktor. Die divergente Bewegung auf dem Attraktor wird dabei durch einen Rückfaltungsmechanismus ausgeglichen, so daß sich die Trajektorien trotz ihres ständigen Auseinanderstrebens nicht unendlich weit voneinander entfernen können (ABRAHAM 83).

Alle Systeme mit wenigstens einem positiven Ljapunov-Exponenten sind als "chaotisch" definiert. Mit Hilfe der Ljapunov-Exponenten kann man aber das dynamische Verhalten eines Systems nicht nur in qualitativer Weise charakterisieren, sondern auch in quantitativer Hinsicht über die Größe des Exponenten. Dabei genügt die Ermittlung des größten positiven Ljapunov-Exponenten λ_1 völlig zur eindeutigen Feststellung chaotischen Verhaltens und des Ausmaßes des chaotischen Charakters, da alle anderen Terme mit kleineren oder negativen Exponenten gegenüber $\exp(\lambda_1 t)$ für große t vernachlässigt werden können.

Zur Ermittlung dieses größten positiven Ljapunov-Exponenten λ_1 aus einer experimentell gewonnenen Zeitreihe wurde ein Rechenprogramm veröffentlicht (WOLF 85), über das die Divergenz zwischen anfangs benachbarten Trajektorien eines Attraktors für eine bestimmte Entwicklungszeit verfolgt werden kann. Dieses Programm konnte nach nur geringfügigen Änderungen zur Analyse der autonomen Oszillationen übernommen werden. Zur Einschätzung der erhaltenen Ergebnisse ist eine kurze Beschreibung der Programmabläufe unerlässlich.

Für eine Zeitserie $x(t)$ wird ein d -dimensionaler Phasenraum aufgespannt, indem über einen Zeitversatz τ die Koordinaten $x(t)$, $x(t+\tau)$, $x(t+2\tau)$, ..., $x(t+(d-1)\tau)$, die für jede Zeit t einen Punkt auf dem so rekonstruierten Attraktor definieren, errechnet werden. Diese Darstellung ist einer Auftragung von tatsächlich systembestimmenden Variablen topologisch äquivalent (s. z.B. PACKARD 80). Für das weitere Verfahren wird angenommen, daß der rekonstruierte Attraktor, der eigentlich nur aus einer einzigen Trajektorie besteht, für lange Zeitserien den tatsächlichen Attraktor in guter Näherung beschreibt.

3. DIE AUTONOME REAKTION

Ausgehend vom ersten Punkt der Trajektorie wird auf einem nahebei liegenden Trajektorienabschnitt ein Punkt ermittelt, der dem ersten am nächsten liegt, aber nicht im selben "Orbit". Für eine feste Entwicklungszeit t_E wird nun der Verlauf beider Punkte auf dem rekonstruierten Attraktor verfolgt und ihr neuer Abstand r' ermittelt. Danach wird für den um die Entwicklungszeit t_E verschobenen Ausgangspunkt ein neuer Nachbarpunkt gesucht, der in wieder möglichst geringem Abstand r und mit möglichst kleiner Winkeländerung zwischen dem Vektor vom Ausgangspunkt zum ersten Vergleichspunkt nach der Entwicklungszeit und dem Vektor vom Ausgangspunkt zum zweiten Vergleichspunkt vor der weiteren Entwicklung liegt. Für das neue Punktepaar wird nach der Zeit t_E wieder der neue Abstand r' bestimmt usw. usw., bis der Ausgangspunkt das Ende der rekonstruierten Trajektorie erreicht hat.

Nach jeder Entwicklungszeit t_E wird der Ljapunov-Exponent entsprechend dem Exponentialansatz $r(t) \sim \exp(\lambda_1 t)$ wie folgt berechnet:

$$\lambda_1 = \frac{1}{(t_M - t_0)} \sum_{k=1}^M \log_2 \frac{r'(t_k)}{r(t_{k-1})} \quad (\text{Gl.3.4}).$$

Dabei ist M die Anzahl der verglichenen Punktepaare und es gilt:

$$t_E = (t_k - t_{k-1}) = \text{const.}$$

Bei der Anwendung dieser Methode waren verschiedene Voraussetzungen zu erfüllen bzw. zu überprüfen. Zunächst ist festzustellen, daß alle Messungen die nach Auffassung der Autoren des Programms notwendige Auflösung von 8 Bit (entsprechend 1/256 der Differenz zwischen maximalem und minimalem Meßwert) erreichten. Desweiteren wurde die Entwicklungszeit t_E immer etwas kleiner als die mittlere Periodendauer der Oszillationen gewählt, um den Einfluß von eventuellen Faltungsprozessen auf dem Attraktor auf die Bestimmung von λ_1 zu minimieren. Gleiches gilt mit gewissen Einschränkungen (s. weiter unten) auch für das Produkt aus Dimension d und Zeitversatz τ . Die Parameter d , τ und t_E müssen außerdem bei ihrer Variation zu annähernd stationären Werten für λ_1 führen.

Jeweils 1600 s lange Zeitserienintervalle der CO-Restgaskonzentration (4000 Meßwerte) wurden zunächst mit einer Entwicklungszeit von 20 s und einem Zeitversatz von 2 s auf ihren Ljapunov-Exponenten hin untersucht. Die Abb. 3.9 zeigt den Verlauf von λ_1 für variierte Dimensionen des rekonstruierten Attraktors der bei CO-Eingangskonzentrationen von 3,0, 1,5 und 0,5 vol% an KAT III unter den üblichen Reaktionsbedingungen ($T_R = 210^\circ \text{C}$, 20 mg Schüttmenge) gemessenen Oszillationen. Man erkennt, daß λ_1 sich für $d > 2$ schnell einem in etwa stationären Wert von 0,003 bis 0,004 Bit/s annähert. Eine Verdopplung der Entwicklungszeit auf 40 s hatte nur geringste Abweichungen bei λ_1 zur Folge. Eine Verdopplung des Zeitversatzes auf 4 s führte außer bei hohen Dimensionen, bei denen das Produkt aus d und τ größer als die mittlere Periodendauer der Oszillationen wurde, zum gleichen Ergebnis.

Wenngleich auch kein Trend der Ljapunov-Exponenten bei Veränderung der CO-Konzentration festgestellt werden kann, so zeigen die für λ_1 ermittelten positiven Werte doch eindeutig einen chaotischen Charakter der autonomen Oszillationen an. Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung der Ljapunov-Exponenten liegt in der speziellen Form der autonomen Oszillationen. Es handelt sich dabei typischerweise um kurze, von einem hohen Umsatzniveau ausgehende Einbrüche, d.h. das System verbringt einen

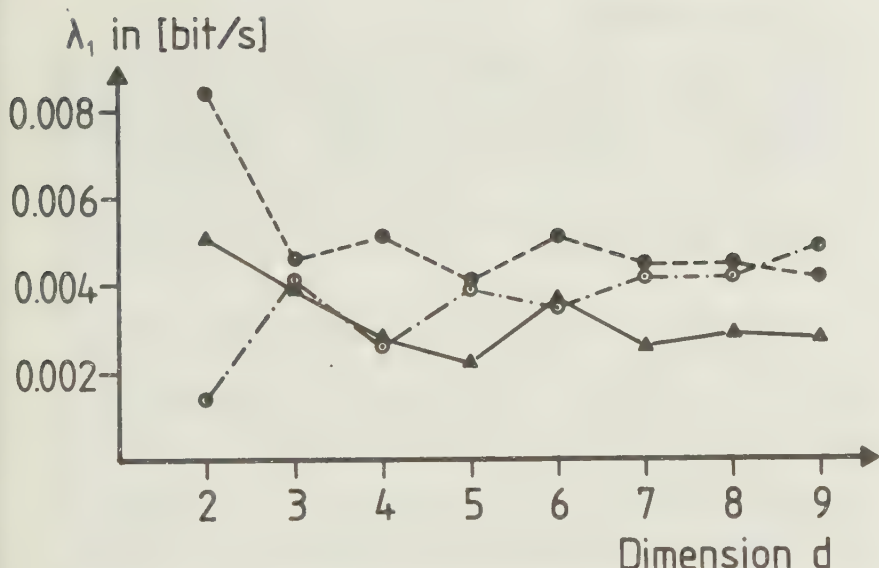


Abb. 3.9: Größter positiver Ljapunov-Exponent λ_1 als Funktion der Einbettungsdimension d für CO-Eingangskonzentrationen von 3,0 vol% (▲), 1,5 vol% (●), 0,5 vol% (○)

Großteil der Zeit in einem "quasi-stationären" Zustand. Dies kann bei dem beschriebenen Programm zur Bestimmung von λ_1 dazu führen, daß man aufgrund der festgelegten Entwicklungszeit t_e häufig auch bei der Bestimmung des neuen Punktabstandes auf einen Bereich eng benachbarter Trajektorien trifft, so daß die Divergenz im Mittel zu niedrig bestimmt wird.

Die ermittelten Ljapunov-Exponenten sind allerdings mit den Geschwindigkeiten der Autokorrelationsabnahme bei großen Verschiebungszeiten in Übereinklang zu bringen. Die dort abgeschätzten Halbwertszeiten von 300 bis 400 s führen nach einer Zeit in der Größenordnung von 10^3 s zu einem 99,9 %-igen Korrelationsverlust. Ein Ljapunov-Exponent von 0,003 bis 0,004 Bit/s ergibt für 8 Bit Auflösung größenordnungsmäßig eine Zeit von ebenfalls 10^3 s, nach der keine Aussage über den Zustand eines Systems aus einem gegebenen Anfangszustand mehr abgeleitet werden kann. Der Ljapunov-Exponent charakterisiert deshalb offenbar das Langzeitverhalten des Systems.

Obwohl das Programm neben der Angabe eines maximalen Abstandes auch die eines minimalen Abstandes bei der Auswahl einer neuen Vergleichstrajektorie beinhaltet, die prinzipiell die Untersuchung des Rauschanteils erlauben würde, wurde auf diese Möglichkeit verzichtet. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, handelt es sich nicht um eine durch Fluktuationen hervorgerufene Divergenz der Trajektorien (s. Korrelationsdimension).

3. DIE AUTONOME REAKTION

Korrelationsdimension

Neben der Charakterisierung des dynamischen Verhaltens auf einem Attraktor ist es auch möglich, Hinweise auf die statische Struktur eines Attraktors selbst zu erlangen. Eine dazu entwickelte Methode (GRASSBERGER 83) erlaubt über die Rekonstruktion eines Attraktors aus einer Zeitserie die Bestimmung des sogenannten "Korrelationsintegrals" $C(l)$ und der daraus folgenden "Korrelationsdimension" D_2 des Attraktors.

D_2 gehört einer unendlich großen Menge von Dimensionen D_F an, wobei diese wie folgt definiert ist:

$$D_F = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{1}{F-1} \frac{\log \sum_{i=1}^{M(l)} p_i^F}{\log l}, \quad F = 0,1,2,\dots \quad (Gl.3.5).$$

Dabei ist p_i die Wahrscheinlichkeit, einen Punkt eines Attraktors in einer von M d -dimensionalen "Zellen" mit der Kantenlänge l zu finden, in die der gesamte Phasenraum zuvor eingeteilt wird.

Die Korrelationsdimension D_2 bildet eine untere Grenze für die "Hausdorff-Besicovitch-Dimension" eines Systems, die wiederum ein allgemeines Maß für die Dimension fraktaler Objekte ist. Eine zusammenhängende Darstellung zu diesem Thema gibt (SCHUSTER 84).

Zur Berechnung des Korrelationsintegrals wird zunächst für einen d -dimensionalen Phasenraum ein Attraktor nach der bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen Zeitverzugs-methode rekonstruiert. Dieser Attraktor wird in Bezug auf die statische Struktur der Menge von N Punkten, durch die er definiert ist, untersucht. Dazu werden die Punktabstände r_{ij} zwischen $N(N-1)/2$ Punktepaaren des Attraktors ermittelt, d.h. jedes Paar wird einfach betrachtet:

$$r_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (Gl.3.6).$$

Dabei sind x_{ik} und x_{jk} die Abstände in der jeweiligen Raumrichtung. Diese Punktabstände werden über das Korrelationsintegral $C(l)$ bestimmten Intervallen einer Länge l zugeordnet:

$$C(l) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N(N-1)/2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Theta[l - r_{ij}] \quad (Gl.3.7).$$

Θ ist hier im Sinne einer Heaviside-Funktion zu verstehen, die für $r_{ij} \geq l$ den Wert 1 und für $r_{ij} < l$ den Wert 0 annimmt. Das Korrelationsintegral gibt damit als Funktion von l den jeweiligen Anteil der Punktepaare an, deren Abstand kleiner als l ist. Die Länge l wird dabei von dem geringstmöglichen Abstand (hier: eins) in Potenzen von zwei erhöht, bis alle Abstände der Punktepaare mit Sicherheit innerhalb des Bereiches von l liegen und $C(l)$ somit den Wert Eins erreicht. Dies richtet sich u.a. auch nach der Dimension d des rekonstruierten Phasenraumes, da die errechneten Abstände r_{ij} ungefähr mit $\sqrt{d}$ zunehmen (s. Gl.3.6).

Eine Auftragung von $\log_2 C(l)$ gegen $\log_2 l$ sollte dann einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Größen aufzeigen. Die Steigung m einer solcherart ermittelten Geraden nähert sich für determini-

3. DIE AUTONOME REAKTION

nistisch/chaotische Systeme bei Erhöhung der Einbettungsdimension d einem konstanten Wert an, während sie für stochastische Prozesse unbeschränkt mit d zunimmt. Der Unterschied liegt in der Struktur der Punktmenge begründet. Stochastische Vorgänge erzeugen eine Gleichverteilung von Punkten im Phasenraum, wobei für wachsende Einbettungsdimension die Häufigkeit kleiner Punktabstände relativ zu der von größeren Abständen immer weiter abnimmt, und somit die Steigung m stets zunimmt. Bei deterministischen Vorgängen liegen die Punkte aber in einer gerade durch den Attraktor definierten Struktur vor. Eine Erhöhung der Einbettungsdimension führt hier ab einem gewissen Minimalwert von d zu einer gleichmäßigen Zunahme aller Punktabstände und somit nur zu einer Verschiebung der Geraden in vertikaler Richtung bei konstanter Steigung m .

Das Verfahren zur Errechnung des Korrelationsintegrals kann in verhältnismäßig einfacher Weise in einen Algorithmus für eine rechnergestützte Analyse der digital abgespeicherten Meßwerte umgewandelt werden. Die Berechnung von nur $N(N-1)/2$ statt etwa N^2 Punktabständen brachte dabei eine erhebliche Einsparung an Rechenzeit, so daß auf "Bit-level"-Operationen (s. z.B. GRASSBERGER 83) zur Erhöhung der Rechengeschwindigkeit verzichtet werden konnte.

Die Berechnung des Korrelationsintegrals bei variiert Einbettungsdimension d wurde zunächst für die autonomen Oszillationen an KAT III bei 3,0 vol% CO-Eingangskonzentration vorgenommen. Der Untersuchung wurden jeweils 1600 s lange Intervalle bzw. 4000 Meßwerte der Zeitserien der CO-Restgaskonzentration zugrunde gelegt, wobei für die Rekonstruktion des Attraktors ein Zeitverzug von $\tau = 2$ s angesetzt wurde.

Abb. 3.10 zeigt die für $d = 2...15$ erhaltenen Kurven für $\log_2 C(l)$. Ab einer Einbettungsdimension von $d = 6$ bleibt die Steigung $m = 3,5$ des linearen Abschnitts der Korrelationsintegrale konstant, so daß $D_2 \approx 3,5$ als untere Grenze für die Hausdorff-Besicovitch-Dimension angenommen werden kann.

Eine Veränderung des Zeitverzugs τ zwischen 0,4 und 8 s bei der Rekonstruktion des Attraktors zeigt ab einem Wert von $\tau = 2$ s keinen weiteren Einfluß auf die über das Korrelationsintegral ermittelte Steigung m (s. Abb. 3.11).

Wie sich erst nach Abschluß der Experimente herausstellte, führte das übliche Meßverfahren bei einer Meßfrequenz von 2,5 Hz, die für alle bisherigen Analysenmethoden vollkommen ausreichte, zu unerwünschten Effekten bei der Berechnung des Korrelationsintegrals. Ein Vergleich mit Zeitreihen, die ausnahmsweise bei 5 Hz Meßfrequenz aufgenommen wurden, zeigt, daß der lineare Zusammenhang zwischen $\log_2 C(l)$ und $\log_2 l$ für höhere Meßfrequenz über einen größeren Bereich von l gilt, als die bei geringerer Meßfrequenz festgestellten etwa sieben Zweierpotenzen von l .

Die Abweichungen von der Geraden für Längen l außerhalb dieses Bereiches scheinen deshalb in erster Linie durch einen Mangel an Punkten auf dem rekonstruierten Attraktor verursacht zu sein, der sich bei hohen Einbettungsdimensionen besonders stark äußert (s. dazu auch RAZON 86-1). Da sich eine Erhöhung der Meßwertanzahl über längere Meßintervalle durch die dann verstärkt einwirkenden Langzeitveränderungen des Katalysators verbietet, muß für zukünftige Experimente grundsätzlich eine höhere Meßfrequenz angesetzt werden.

3. DIE AUTONOME REAKTION

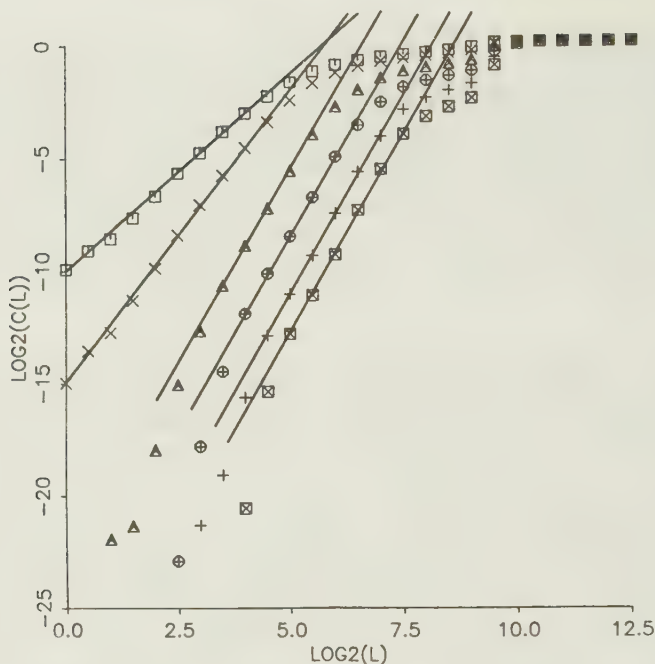


Abb. 3.10: Doppelt-logarithmische Darstellung des Korrelationsintegrals $C(l)$ als Funktion der Längenintervalle l für Einbettungsdimensionen von $d = 2$ ($\square$), 3 ($\times$), 6 ($\triangle$), 9 ($\oplus$), 12 ($+$) und 15 ($\otimes$), Zeitverzug $\tau = 2$ s, CO-Eingangskonzentration 3,0 vol%

Die Abweichungen von der Geraden bei kleinen l kann als ein durch die zu geringe zeitliche Auflösung verursachtes Rauschen angesehen werden. Eine Untersuchung zum Einfluß von Rauschen auf das Korrelationsintegral (BEN-MIZRACHI 84) zeigt, daß bei Erhöhung der Einbettungsdimension d nur der Kurventeil für größere l einer konstanten Steigung zustrebt, während die Kurve für kleinere l durch die Einwirkung des Rauschanteils ein ständiges Anwachsen der Steigung offenbart.

Für eine vergleichsweise geringe CO-Eingangskonzentration von 0,9 vol% wurde analog zu der Abnahme des chaotischen Charakters der Oszillationen, wie sie durch Frequenzspektren und Autokorrelationskurven festgestellt wurde, auch eine geringere Korrelationsdimension von $D_2 \approx 1,2$ ermittelt (o. Abb.). Dies ist gleichbedeutend mit einer Annäherung an periodisches Verhalten, denn eine zum Vergleich durchgeführte Analyse einer rein periodischen Oszillation (hier am Beispiel einer Sinusschwingung) auf ihre Korrelationsdimension hin ergab eine Steigung von eins. Dies entspricht der Dimension Eins entlang des Flusses auf dem Attraktor der streng periodischen Oszillation, d.h. der Attraktor ließe sich kreuzungsfrei in eine Ebene einbetten und das System könnte mit zwei Variablen hinreichend beschrieben werden.

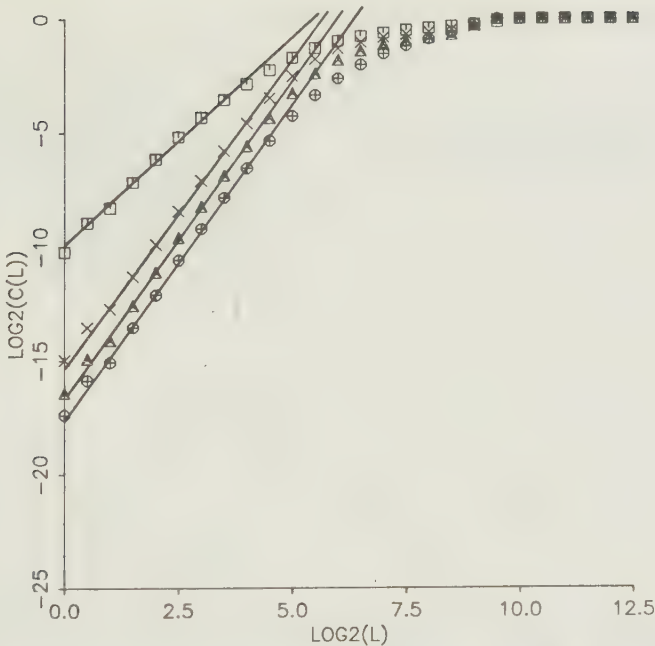


Abb. 3.11: Doppelt-logarithmische Darstellung des Korrelationsintegrals $C(l)$ als Funktion der Längenintervalle l für verschiedene Zeitverzögerungen bei der Rekonstruktion des Attraktors von $\tau = 0,4 \text{ s}$ ($\square$), 2 s ($\times$), 4 s ($\triangle$) und 8 s ($\odot$). Einbettungsdimension $d = 6$, CO-Eingangskonzentration $3,0 \text{ vol\%}$

Die Anwendung eines eigentlich für chaotische Systeme entwickelten Konzeptes auf periodische Vorgänge ist gerechtfertigt, da periodische Schwingungen auch als Spezialfall chaotischen Verhaltens verstanden werden können (beispielsweise ist die kontinuierliche Beschreibung des Überganges von chaotischem zu periodischem Verhalten ohne weiteres anhand der Ljapunov-Exponenten möglich). Bei der Untersuchung des getriebenen Systems müßte sich ein synchronisierender Einfluß der treibenden Schwingungen deutlich in einer Abnahme der Korrelationsdimension bemerkbar machen.

4. UNTERSUCHUNG DER GETRIEBENEN REAKTION

Bei der Beschreibung der Ergebnisse zur pulsformig beeinflussten Reaktion wird ähnlich wie in Kapitel 3 verfahren. Die ersten Abschnitte beziehen sich wieder auf katalytisch/chemische Fragestellungen, während im weiteren Verlauf der Blickwinkel mehr auf das Verhalten der Reaktion als dynamisches System ausgerichtet ist. Die Auftrennung der Bereiche gelingt dabei nicht mit aller Konsequenz, da insgesamt versucht wurde, eine logische Reihenfolge bei der Präsentation der Ergebnisse einzuhalten. Deshalb ist die Aufteilung auch nur als gedankliche Orientierungshilfe zu verstehen, die eine Aufnahme der Fülle von Ergebnissen, wie sie bei der pulsformigen Beeinflussung der CO-Oxidation gefunden wurden, erleichtern soll. Letztendlich soll gerade der Zusammenhang aller Ergebnisse den Weg für eine befriedigende Modellierung des Reaktionssystems ebnen bzw. dessen Verständnis ermöglichen.

4.1. EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG DES KATALYSATORS

Die Untersuchungen zum Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators auf die getriebene Reaktion wurden nicht vollkommen analog zu denjenigen bei der autonom oszillierenden Reaktion vorgenommen. Zwar wurde auch hier ein Vergleich zwischen vorab reduziertem oder oxidiertem Katalysator angestrebt, jedoch fand er unter etwas anderen Reaktionsbedingungen statt, u.a. bei einer niedrigeren Reaktortemperatur von 483 K/210 °C. Als Katalysator wurden 20 mg von KAT I eingesetzt, die während des gepulsten Betriebes einer vergleichsweise geringen mittleren Eingangskonzentration an CO von 0,5 vol% ausgesetzt wurden. Diese Änderungen ergaben sich aus der Überlegung, daß zunächst ein möglichst "periodischer" Oszillator angetrieben werden sollte, um das Systemverhalten nicht zu sehr zu komplizieren und einen Vergleich mit der Literatur zu getriebenen Grenzzyklus-Oszillationen zu gestatten. Der Abschnitt 3.5 zeigte, daß geringe CO-Eingangskonzentrationen den autonomen Oszillator einem periodischen Zustand nahe kommen lassen.

Für eine frisch reduzierte Katalysatorcharge (1 h unter strömendem CO/N₂-Gemisch bei 483 K/210 °C) findet man im gepulsten Betrieb einen sehr hohen mittleren Umsatz (96,4 %) und eine sinusförmige Modulation der CO₂-Produktion, die in Amplitude und Frequenz genau der treibenden CO-Funktion (Variation der CO-Konzentration über der Zeit) entspricht. Nur ein äußerst geringer Teil an CO wird nicht umgesetzt und erscheint als mit der Frequenz der treibenden Funktion schwach sinusförmig modulierte CO-Restgaskonzentration im Ausgas des Reaktors (s. Abb.4.1.a).

Dieser Zustand entspricht einer vollständigen Synchronisation zwischen der treibenden CO-Funktion und der CO₂-Produktion, d.h. die Reaktionsrate folgt dem Pulsen der Eingangskonzentration verzögerungsfrei (abgesehen von den durch die Verweilzeit bedingten drei Sekunden). Ein Umschalten von sinus- zu dreiecksförmigen Pulsprofilen ließ auch die Modulation der CO₂-Produktion entsprechend wechseln (s. Abschnitt 4.5, Abb. 4.6.g).

Wird dagegen ein zuvor oxidiert Katalysator (16 h unter strömender synthetischer Luft bei 603 K/330 °C) eingesetzt, so beobachtet man ein verändertes Antwortverhalten der CO₂-Produktion. Eine sinusförmige Grundmodulation bleibt zwar erhalten, jedoch ist diese von kurzen Umsatzeinbrüchen überlagert, wie sie auch für die autonom oszillierende

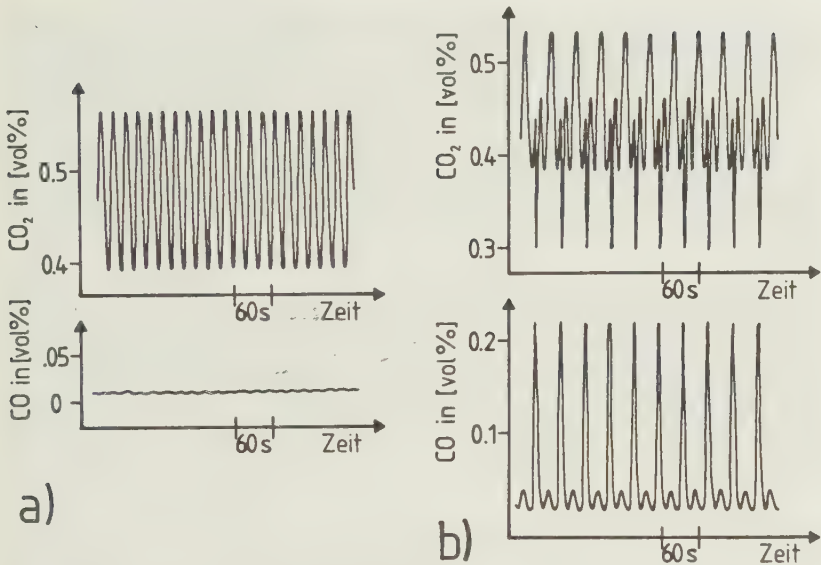


Abb. 4.1: CO_2 -Produktion und CO -Restgaskonzentration bei 0,5 vol% mittlerer CO -Eingangskonzentration, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude und 20 s Pulsperiodendauer der Pulsfunktion, a) für einen vorab reduzierten Katalysator, b) für einen vorab oxidierten Katalysator

Reaktion typisch sind (Abb.4.1.b). Die Abbildungen 4.1.a und b beschreiben das jeweilige Antwortverhalten für gleiche Periodendauer und Amplitude der treibenden Funktion, so daß man deutlich die Auslöschung von jedem zweiten Maximum der Grundmodulation durch die Umsatzeinbrüche erkennen kann. Gleichzeitig mit den Umsatzeinbrüchen treten auch Konzentrationsspitzen bei der CO -Restgaskonzentration auf.

Wie bei der autonom oszillierenden Reaktion sind die vorbehandelten Katalysatoren nur als "Anfangszustände" zu betrachten. Die beim reduzierten Katalysator im autonomen Zustand anfangs kaum synchronisierten Umsatzschwankungen (s. Abb. 3.1.a) werden im Falle der getriebenen Reaktion zunächst völlig von der Pulsfunktion unterdrückt oder überdeckt. Dieser Zustand ist jedoch nicht stabil, denn bei fortschreitender Reaktionszeit können für einen anfangs reduzierten Katalysator ebenfalls die typischen Umsatzeinbrüche beobachtet werden.

Interessanterweise unterscheiden sich die aus der Mittellage der sinusförmigen Grundmodulationen bestimmten mittleren Umsätze für den reduzierten Katalysator mit 96,4 % bzw. für den oxidierten Katalysator (hier unter Vernachlässigung der Umsatzeinbrüche) mit 95,6 % nur in geringem Maße. Ähnliches wurde auch für die autonom oszillierende Reaktion im Hinblick auf die maximalen Umsatzwerte festgestellt (Abschnitt 3.1).

Dies bedeutet, daß sich die kurzfristigen Umsatzeinbrüche nicht einfach

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

mit einer durch die Oxidation bedingten Abnahme der mittleren Aktivität des Katalysators erklären lassen, denn in diesem Falle müßte auch die Grundmodulation zu im Mittel geringeren Umsatzwerten absinken. Man kann vermuten, daß die Ausbildung von Palladiumoxid unter Reaktionsbedingungen zwar eine Reduzierung der Anzahl von Adsorptionsplätzen für Sauerstoff bewirkt, insgesamt jedoch immer noch genügend verfügbare Palladiumplätze zur Aufrechterhaltung des hohen Umsatzniveaus erhalten bleiben. Deshalb erscheint es naheliegender, nach einem möglichen Mechanismus für kurzzeitige und reversible Katalysatorveränderungen als Ursache der Umsatzeinbrüche zu suchen.

In diesem Sinne ist die Ausbildung von PdO nur als notwendige Voraussetzung für die Umsatzeinbrüche bzw. als Einstellung eines kritischen Zustandes des Katalysators zu sehen, in dem sich schon kleine, lokale Änderungen im Pd/PdO-Gleichgewicht über eine Vielzahl weiterer Katalysatorteilchen ausbreiten können. Dazu ist anzumerken, daß sicherlich nicht alle Teilchen einer Katalysatorschüttung gleichzeitig entweder als Pd oder PdO vorliegen, sondern daß nur ein durch die spezielle Schüttungsanordnung bestimmter Anteil synchronisierbar ist. Daß dies auch mehrere, u.U. gegenphasig agierende Bereiche sein können, zeigt Abschnitt 4.6.

4.2. EINFLUSS VON WASSERSTOFF-BEIMENGUNGEN

Auch bei der getriebenen Reaktion beobachtet man ein Ausbleiben der charakteristischen Umsatzeinbrüche bei Hinzufügung von geringen H_2 -Beimengungen zum Reaktandenstrom. Bei einer mittleren CO-Eingangskonzentration von 0,9 vol% und einer Amplitude der treibenden Funktion von $\pm 0,1$ vol% genügte bei KAT II eine H_2 -Beimengung von nur 0,1 vol%, um die kurzen Umsatzeinbrüche zu unterdrücken (s. Abb.4.2).

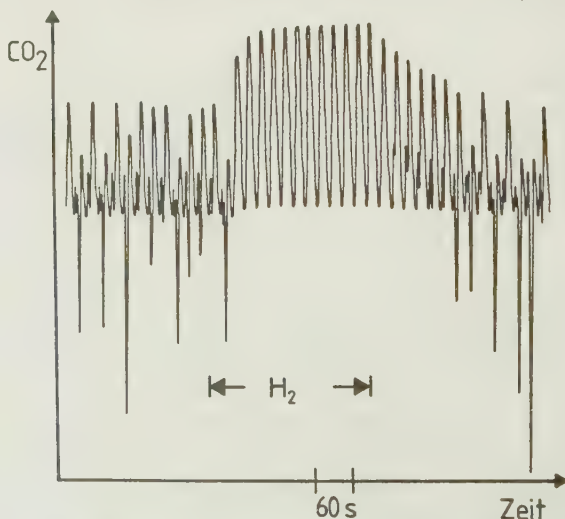


Abb. 4.2: Einfluß von H_2 -Beimengungen in die Reaktandenzufuhr während eines getriebenen-oszillatorischen Zustandes

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

Die zuvor durch die sie überlagernden Umsatzeinbrüche fast unkenntliche Grundmodulation tritt während der H_2 -Beimischung voll hervor, wobei Amplitude und Frequenz vollkommen mit denen der treibenden Funktion übereinstimmen. Sofort nach Abschalten der Wasserstoffzufuhr geht die Reaktion wieder zu dem vor der Beimischung eingenommenen Zustand zurück.

Bei genauerer Betrachtung der Abb. 4.2 erkennt man, daß die Minima der Grundmodulation der CO_2 -Produktion während der H_2 -Zufuhr nur unwesentlich angehoben werden, die zugehörigen Maxima hingegen stark anwachsen. Nach Abschalten der H_2 -Zufuhr gehen diese Maxima in der CO_2 -Produktion genau in dem Maße zurück, wie die wiederkehrenden Umsatzeinbrüche größer werden.

Je tiefer ein Umsatzeinbruch reicht oder je mehr Umsatzeinbrüche pro Periode der treibenden Funktion auftreten, umso geringer fällt das nachfolgende Maximum der Grundmodulation aus. Dies legt den Schluß nahe, daß nach Ende der Wasserstoffzufuhr und der damit einhergegangenen möglichen Reduktion von PdO-Teilchen nun wieder zunehmend mehr Teilchen oxidiert werden und synchronisiert für den Umsatz ausfallen können.

4.3. EINFLUSS DER REAKTORTEMPERATUR

Ähnlich wie Wasserstoffbeimengungen während der Reaktion führt auch eine Erhöhung der Reaktortemperatur zur Einnahme eines Reaktionszustandes, in dem die treibende CO-Funktion und die CO_2 -Produktion vollständig synchronisiert verlaufen (o. Abb.).

An KAT I konnte für eine mittlere CO-Eingangskonzentration von 2,3 vol% und einer treibenden CO-Funktion mit 0,1 vol% Amplitude und 40 s Periodendauer beobachtet werden, wie beim Durchfahren eines linearen Aufheizprogramms (ca. 3 K/min) ausgehend von 483 K/210 °C schon bei einer um etwa 5 bis 10 K erhöhten Reaktortemperatur die CO_2 -Produktion in Frequenz und Amplitude völlig mit der gepulsten Kohlenmonoxidaufgabe übereinstimmte. Ab etwa 523 K/250 °C bleibt auch die bis dahin schwach erkennbare sinusförmige Modulation der CO-Restgaskonzentration aus.

Während bei der Wasserstoffbeimischung eine Verschiebung des Pd/PdO-Gleichgewichtes zugunsten des Palladiums als Ursache für das Ausbleiben der Umsatzeinbrüche angenommen werden kann, scheint bei der Erhöhung der Reaktortemperatur eher der Temperatureinfluß auf die Aktivität des Katalysators bestimmend zu sein. Im Kontext einer über sogenannte "Turn-over-numbers" definierten Aktivität des Katalysators (Verhältnis von umgesetzten Molekülen pro Zeiteinheit zu Oberflächenplätzen des Katalysators) läßt sich verstehen, daß eine durch die eventuelle Ausbildung von PdO geringer werdende Anzahl an Oberflächenplätzen für den zur Abreaktion benötigten Sauerstoff durch eine über ihre Temperaturabhängigkeit erhöhte Reaktionsrate an den im metallischen Zustand verbliebenen Teilchen ausgeglichen oder sogar überkompensiert werden kann.

Die Abschnitte zur H_2 -Beimischung und zur Erhöhung der Reaktortemperatur zeigen, daß der Katalysator schon durch sehr kleine Beeinflussungen sofort in einen Zustand zu bringen ist, in dem seine Aktivität den gegebenen Reaktandennachschub selbst inklusive der Konzentrationspulse übertrifft. Dies unterstützt die in Abschnitt 4.1 geäußerte Annahme, daß eine insgesamt durch Oxidation verringerte Aktivität des Katalysators nicht als Ursache für die Umsatzeinbrüche in Frage kommen kann.

4.4 UMSATZVERHALTEN DER GETRIEBENEN REAKTION

In allen nunmehr folgenden Abschnitten handelt es sich bei den eingesetzten Katalysatoren immer um vorab oxidierte Chargen, da das besondere Interesse in dieser Arbeit auf der Kopplung oszillatorischer Prozesse lag, also des Einflusses einer periodisch variierten CO-Zufuhr auf zunächst autonom ablaufende Umsatzeinbrüche bei der CO-Oxidation. Die Auswirkungen auf einen langandauernden transienten Zustand für den Fall des reduzierten Katalysators (die autonomen Oszillationen entwickeln sich dort sehr langsam, s. Abschnitt 3.1) wurden nicht von der Untersuchung erfaßt.

Für autonom im stabil-stationären Zustand vorliegende Reaktionen konnte vielfach eine Umsatzverbesserung bei periodisch variiertem Eduktkonzentration beobachtet werden (CUTLIP 79, ZHOU 86, ABDUL-KAREEM 80). Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen beziehen sich nun auf die mögliche Beeinflussung des Umsatzes der oszillierenden Reaktion durch einen externen Oszillator.

Die diesbezüglichen Experimente wurden in Abhängigkeit von vier Parametern durchgeführt, nämlich für variierte mittlere CO-Eingangskonzentration, Amplitude der CO-Pulse, Periodendauer der CO-Pulse und Metallbelastung des Katalysators. Die Reaktortemperatur wurde bei 483 K/210 °C konstant gehalten, desgleichen die Katalysatoreinwaage bei 20 mg.

Die Umsatzbestimmung erfolgte durch Integration der Flächen unter den Zeitserien der CO₂-Produktion. Anhand dieser Werte für die mittlere CO₂-Produktion innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls konnte dann im Vergleich zur mittleren CO-Eingangskonzentration der mittlere Umsatz unter Einschluß der kurzfristigen Umsatzeinbrüche bestimmt werden.

Abb. 4.3 zeigt die auf diese Weise ermittelten Umsatzwerte für KAT I bei einer mittleren CO-Eingangskonzentration von 0,5 vol% als Funktion der Pulsperiodendauer für drei verschiedene Pulsamplituden. Zum Vergleich ist die Lage des gleichermaßen bestimmten mittleren Umsatzes für die autonom oszillierende Reaktion an derselben Katalysatorcharge unter gleichen Bedingungen eingezeichnet.

Der Abb. 4.3 ist zu entnehmen, daß für die kleinste Pulsamplitude von $\pm 0,05$ vol% CO der Umsatz des getriebenen Systems außer bei 10 und bei 60 s Pulsperiodendauer immer etwas über dem des autonomen Systems liegt. Dieses Umsatzplus wird durch eine Erhöhung der Pulsamplitude wieder verringert oder teilweise ganz aufgezehrt.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der Rückgänge des mittleren Umsatzes bei sehr kurzer Pulsperiodendauer (Abb. 4.3, 10 s Periodendauer) ist die Annahme, daß die Erhöhungen der CO-Konzentration innerhalb eines Pulses im Vergleich zur Adsorptionsgeschwindigkeit für CO zu schnell erfolgen und somit eine Abreaktion gar nicht erst ermöglicht wird. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß für diese Katalysatorcharge bei einer Pulsperiodendauer von 10 s auch die CO-Restgaskonzentration eine starke sinusförmige Grundmodulation mit einer der treibenden CO-Funktion vergleichbaren Amplitude aufweist. Analog dazu zeigt die CO₂-Produktion hier nur eine relativ kleine Amplitude ihrer Grundmodulation. Obwohl dieses Verhältnis für zunehmende Pulsamplitude verbessert wird (die Amplitude der CO-Restgaskonzentration nimmt dann ab, die der CO₂-Modulation zu), geht für diese kurzen Pulsperiodendauern auch weiterhin ein Großteil der Reaktandenpulse am Katalysator ohne Abreaktion vorbei.

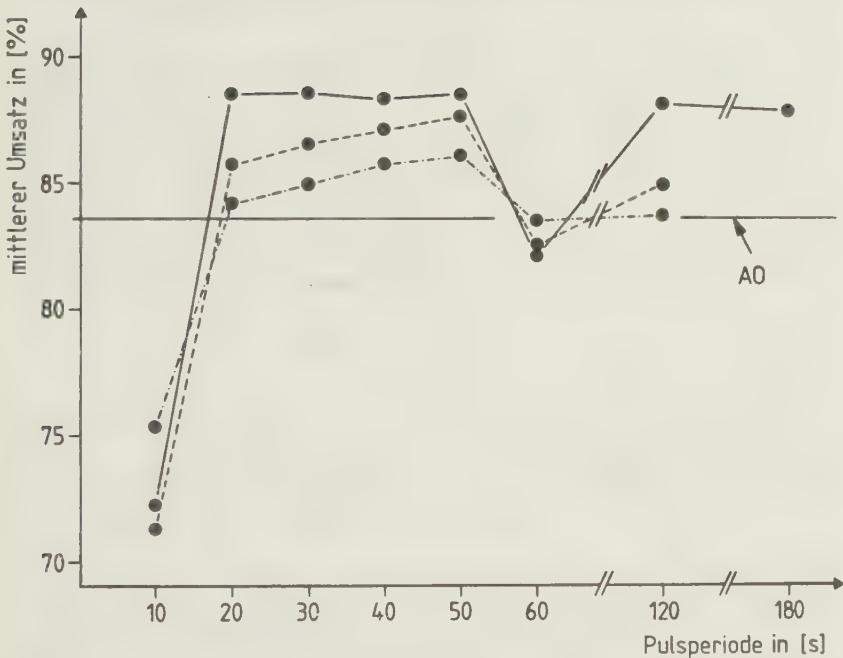


Abb. 4.3: Mittlerer Umsatz an KAT I während getriebener Oszillationen als Funktion der Pulsperiodendauer für verschiedene Pulsamplituden von $\pm 0,05$ vol% (—), $\pm 0,075$ vol% (---) und $\pm 0,1$ vol% (-.-.-), CO-Eingangskonzentration 0,5 vol%, AO = mittlerer Umsatz im autonomen Zustand

Der in Abb. 4.3 sichtbare Umsatzrückgang bei 60 s Pulsperiodendauer führt zu Umsatzwerten der getriebenen Reaktion, wie sie auch von der autonom oszillierenden Reaktion erzielt werden. Dies hängt generell nicht mit eventuell besonders tiefen Umsatzeinbrüchen zusammen, sondern mit deren Dauer, wobei die sonst zu erwartenden Maxima der sinusförmigen Grundmodulation der CO_2 -Produktion genau durch die Einbrüche überlagert bzw. kompensiert werden. Ein Einbruch der CO_2 -Produktion beginnt dabei während des CO-Anstiegs innerhalb eines Pulses und ist bis zu dem Zeitpunkt, an dem die CO-Konzentration schon wieder im Abnehmen begriffen ist, noch nicht überwunden (s. dazu auch Abschnitt 4.5 über Phasenbeziehungen). Dieses Verhalten konnte generell dort beobachtet werden, wo bei größeren Periodendauern ein auffällender Rückgang des mittleren Umsatzes festgestellt wurde.

Möglicherweise bildet insgesamt gesehen nicht nur die Amplitude der Umsatzeinbrüche ein Maß für die Anzahl der inaktiven Katalysatorteilchen, sondern die aus Tiefe und Dauer eines Einbruchs aufgespannte Fläche (s. dazu aber auch Abschnitt 4.6).

Optimale Umsätze werden für mittlere und für sehr lange Pulsperioden-

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

dauern erzielt, insbesondere bei der kleinsten angelegten Pulsamplitude von $\pm 0,05$ vol% CO (Abb. 4.3, 20–50 s bzw. >60 s Periodendauer).

Eine ebensolche Verbesserung des Umsatzverhaltens konnte für eine erhöhte mittlere CO-Eingangskonzentration von 0,9 vol% am selben Katalysator KAT I festgestellt werden, wenn auch nur in geringerem Ausmaß (Abb. 4.4). Trotz einer vermehrten CO-Zufuhr liegt der Umsatz hier immer höher als bei 0,5 vol% CO-Konzentration, auch für die autonom oszillierende Reaktion. Dies könnte auf eine eventuell verstärkte Reduktion des Katalysators durch das erhöhte CO-Angebot zurückzuführen sein, was u.a. auch das relativ zu Abb. 4.3 verbesserte Umsatzverhalten bei sehr kurzer Pulsperiodendauer von 10 s erklären würde. Eine vergrößerte Anzahl von reaktiven Zentren könnte dabei die schnellen CO-Pulse besser aufnehmen, als es bei einem im Mittel stärker oxidierten Katalysator möglich wäre.

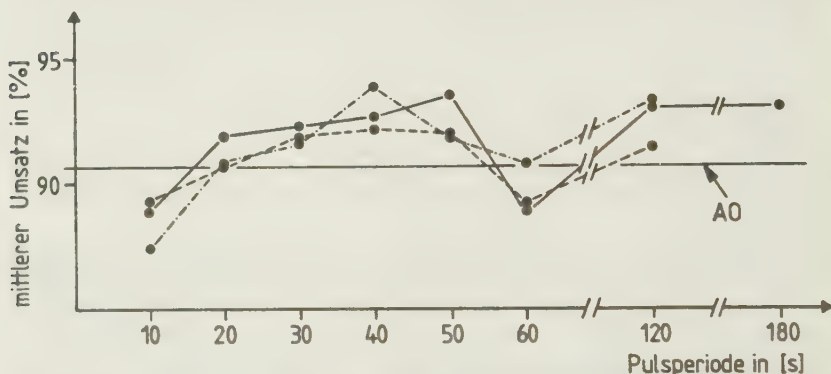


Abb. 4.4: Mittlerer Umsatz an KAT I während getriebener Oszillationen als Funktion der Pulsperiodendauer für verschiedene Pulsamplituden von $\pm 0,05$ vol% (—), $\pm 0,075$ vol% (---) und $\pm 0,1$ vol% (-.-.-), CO-Eingangskonzentration 0,9 vol%, AO = mittlerer Umsatz im autonomen Zustand

Für eine weitere Erhöhung des mittleren CO-Angebotes bis auf 2,3 vol% zog der Umsatz schon im autonom oszillierenden Zustand bis auf ca. 96 % an, so daß durch gepulste Betriebsführung keine zusätzliche Umsatzverbesserung mehr erzielbar war. Die mittleren Umsätze im getriebenen Zustand entsprachen dann stets demjenigen des autonomen Systems, wobei auch für zunehmende Pulsamplituden keine Verschlechterung festgestellt werden konnte. Einzig der bei kürzester Pulsperiodendauer von 10 s und gleichzeitig hoher Pulsamplitude bestimmte mittlere Umsatz zeigt einen geringfügigen Rückgang.

Für die Katalysatorcharge KAT II mit der nächsthöheren Metallbeladung wurde sowohl für 0,5 als auch für 0,9 vol% CO-Eingangskonzentration während gepulster Betriebsführung eher eine Umsatzverschlechterung gegenüber der autonomen Reaktion beobachtet, die für zunehmende Pulsamplituden noch deutlicher ausfiel (Abb. 4.5). Der Katalysator kam bei beiden CO-Konzentrationen für einen bereits im autonom oszillierenden Zustand sehr hohen mittleren Umsatz auf. Dies läßt sich möglicherweise auf die im Vergleich zu KAT I unter gleichen Reaktionsbedingungen stark erhöhte Anzahl an Palladiumteilchen im Katalysator und eine dadurch erhöhte

mittlere Aktivität des Katalysators zurückführen.

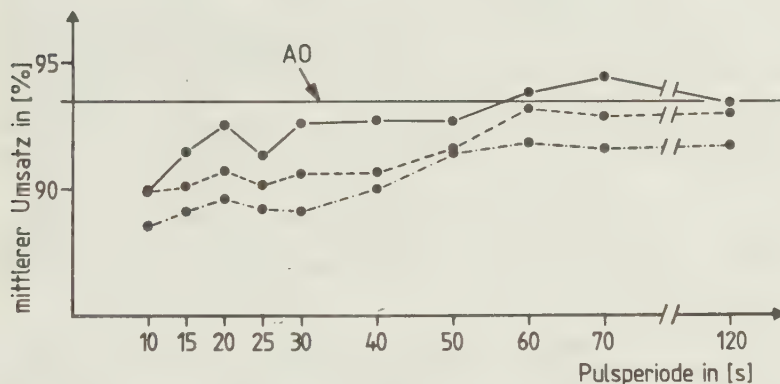


Abb. 4.5: Mittlerer Umsatz an KAT II während getriebener Oszillationen als Funktion der Pulsperiodendauer für verschiedene Pulsamplituden von $\pm 0,05$ vol% (—), $\pm 0,075$ vol% (---) und $\pm 0,1$ vol% (-.-), CO-Eingangskonzentration 0,5 vol%, AO = mittlerer Umsatz im autonomen Zustand

Diese Annahme wird durch das Umsatzverhalten der Charge KAT III mit der höchsten Metallbeladung noch unterstützt. Für ebenfalls bei 0,5 bzw. 0,9 vol% CO-Eingangskonzentration durchgeführte Pulsexperimente konnte jeweils nur eine geringe bis sehr geringe Umsatzverbesserung gegenüber der autonomen Reaktion festgestellt werden. Bei der höheren CO-Konzentration von 0,9 vol% zeigte sich außerdem keinerlei Einfluß der Pulsamplitude auf den mittleren Umsatz an KAT III, d.h. der Katalysator ist in der Lage, selbst die zusätzlichen CO-Anstiege während eines Pulses zur Abreaktion aufzunehmen.

Die zur Verfügung stehenden Katalysatorchargen scheinen insgesamt eine zu hohe Metallbeladung aufzuweisen, um in dem für die Pulsexperimente interessanten Bereich der geringen CO-Konzentrationen (s. Abschnitt 3.5) drastische Umsatzverbesserungen zuzulassen. Dafür liegt der Umsatz der autonom oszillierenden Reaktion – mit Ausnahme desjenigen an KAT I bei geringster CO-Konzentration – schon zu hoch.

4.5 PHASENBEZIEHUNGEN ZWISCHEN PULS-, EDUKT- UND PRODUKTOSZILLATIONEN

Zur Klärung der Frage, ob während der getriebenen oszillierenden Reaktion bestimmte Phasenbeziehungen zwischen der treibenden CO-Pulsfunktion und den Oszillationen der CO-Restgaskonzentration bzw. der CO_2 -Produktion auftreten, wurden an 20 mg der Charge KAT I bei 0,5 vol% CO-Eingangskonzentration und 483 K/210 °C Reaktortemperatur insgesamt sieben Experimente für verschiedene Periodendauern (10–60 s), aber konstante Amplitude ($\pm 0,075$ vol%) der CO-Pulse durchgeführt.

Zu Beginn eines jeden Experiments wurde die Reaktion solange im getriebenen oszillierenden Zustand belassen, bis eventuelle Transienten abgeklungen waren. Dann wurde für ununterbrochenes Pulsen der CO-Konzentration der Sauerstoffanteil im Eduktgemisch durch Stickstoff

ersetzt, so daß nach kurzer Zeit die Reaktion vollständig zum Erliegen kam und im CO-Meßgerät nurmehr die ursprüngliche CO-Pulsfunktion gemessen wurde. Die Gesamtströmungsgeschwindigkeit und damit der Phasenverlauf der CO-Pulse blieben konstant. Bei fortgesetzter Aufzeichnung der CO-Ausgaskonzentration durch den Analogschreiber konnte somit die Phase der treibenden CO-Pulsfunktion ohne Reaktion auf dem Schreiber auszug bis zurück zu den zuvor gemessenen Oszillationen der CO-Restgaskonzentration während der getriebenen Reaktion extrapoliert werden. Dies liefert die Phasenbeziehung zwischen der CO-Pulsfunktion und den Eduktoszillationen.

Darüberhinaus wurden die CO-Restgaskonzentration und die CO₂-Produktion während der Reaktion mit einem bekannten, durch die Rohrleitungen bedingten Zeitverzug zwischen den Meßgeräten aufgezeichnet. Auf diese Weise konnten die Phasenbeziehungen zwischen allen drei Oszillationen ermittelt werden.

Die Abb. 4.6.a - f zeigen für sinusförmige Modulation der CO-Pulsfunktion die von allen meßtechnisch bedingten Zeitverzügen befreiten Phasenverläufe der Oszillationen für variierte Periodendauer der Pulse. Man erkennt, wie die sinusförmige Grundmodulation der CO₂-Produktion der treibenden CO-Funktion mit einem nahezu konstanten Zeitverzug von etwa 3 s folgt (s. Markierung in Abb. 4.6.b). Da sich sowohl die CO-Konzentration wie auch die CO₂-Produktion nach dem Stopp der Sauerstoffzufuhr gleichzeitig verändern, kann ein größerer Phasenverzug (z.B. mehr als 2π) ausgeschlossen werden. Außerdem ist den Abb. 4.6.a - f zu entnehmen, daß die kurzfristigen Umsatzeinbrüche für die hier untersuchte Katalysatorcharge immer mit dem Punkt der maximalen Steigung der anwachsenden CO-Pulse zusammenfallen. Aufgrund des kurzen Zeitverzugs zwischen der CO₂-Produktion und der CO-Pulsfunktion ist dies auch annähernd der Punkt des steilsten Anstiegs der Reaktionsrate.

Als Folge der Einbrüche in der CO₂-Produktion sind auch hier die korrespondierenden Konzentrationsspitzen in der CO-Restgaskonzentration zu sehen (vgl. Abschnitt 3.4).

Da die Umsatzeinbrüche für sinusförmige Pulsprofile bei dieser Charge immer bei maximalem Anstieg der CO-Pulse auftreten, wächst der Phasenverzug zwischen einem Umsatzeinbruch und dem vorangehenden Minimum in der CO-Pulsfunktion linear mit der Pulsperiodendauer an. Dies wird auch bei einem Wechsel zu symmetrischen Dreieckspulsen beibehalten.

Forciert man dagegen das Ansteigen der CO-Konzentration innerhalb eines Pulses durch Vorgabe eines asymmetrischen Dreiecksprofils (steilere, ansteigende Pulsflanke, flachere, abfallende Pulsflanke), so findet man eine drastische Verkürzung des Phasenverzugs (s. Abb. 4.6.g). Dabei wurden die Pulsamplitude und die Pulsperiodendauer (hier: Dauer des linearen Anstiegs plus Dauer des linearen Absenkens der CO-Konzentration) im Vergleich zu Abb. 4.6.f konstant gehalten. Neben der Verschiebung der Umsatzeinbrüche zu "früheren" Zeitpunkten, als sie bei sinusförmigem Pulsprofil beobachtet werden, erkennt man auch sehr gut die Übernahme der Dreiecksmodulation durch die CO₂-Produktion.

Anhand der Abb. 4.6.a - f wird deutlich, wie durch das Zusammenwirken von Grundmodulation und kurzfristigen Umsatzeinbrüchen die Musterbildung in der CO₂-Produktion entsteht. Dabei wächst für die hier untersuchte Katalysatorcharge die Dauer eines Umsatzeinbruchs mit dessen Amplitude an (dieser Zusammenhang muß nicht immer so bestehen, s. Abschnitt 4.4).

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

Die Dauer der Einbrüche im Vergleich zur Periodendauer der treibenden Schwingung bestimmt dann im wesentlichen die Musterbildung.

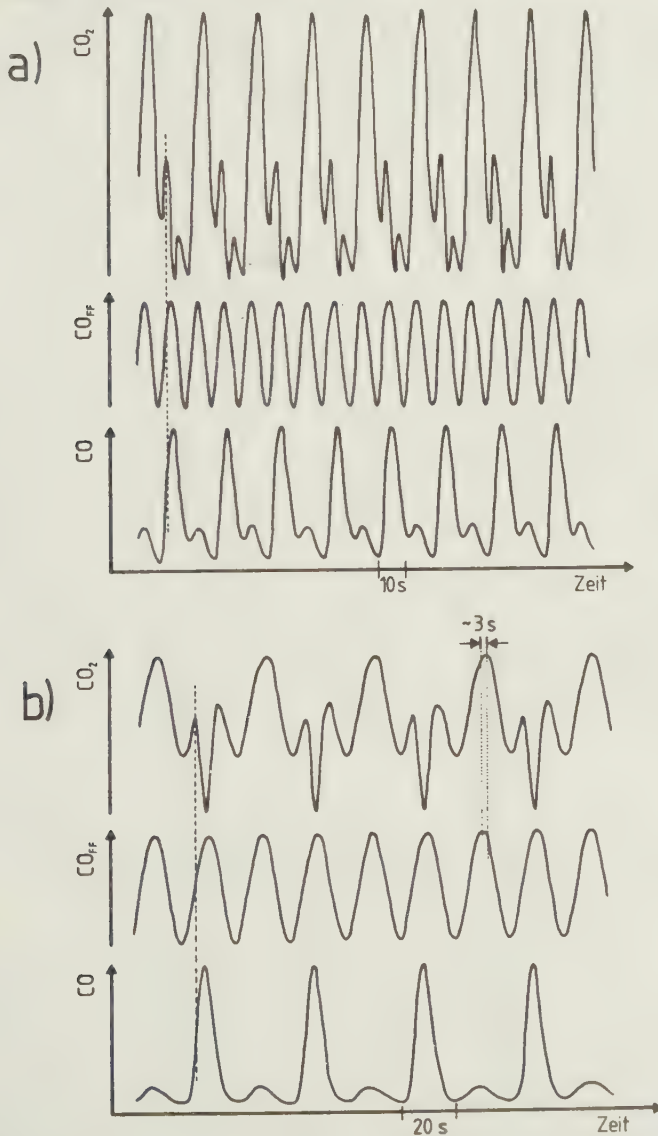
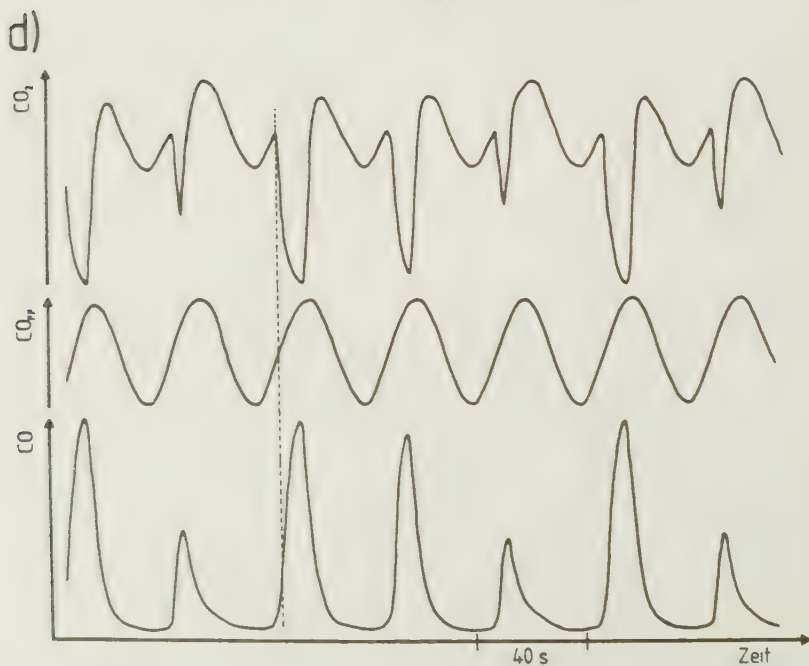
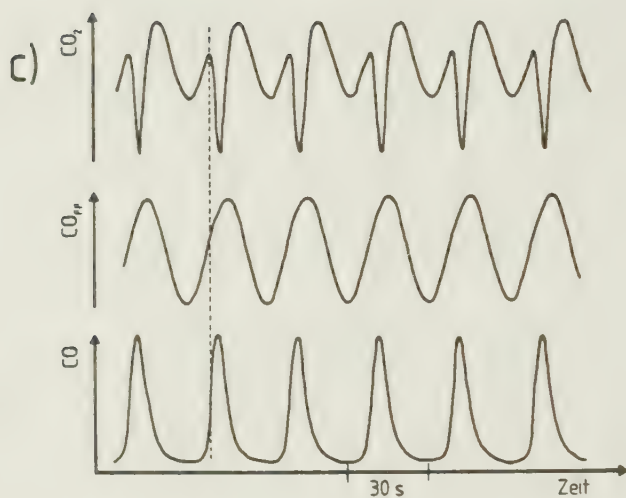
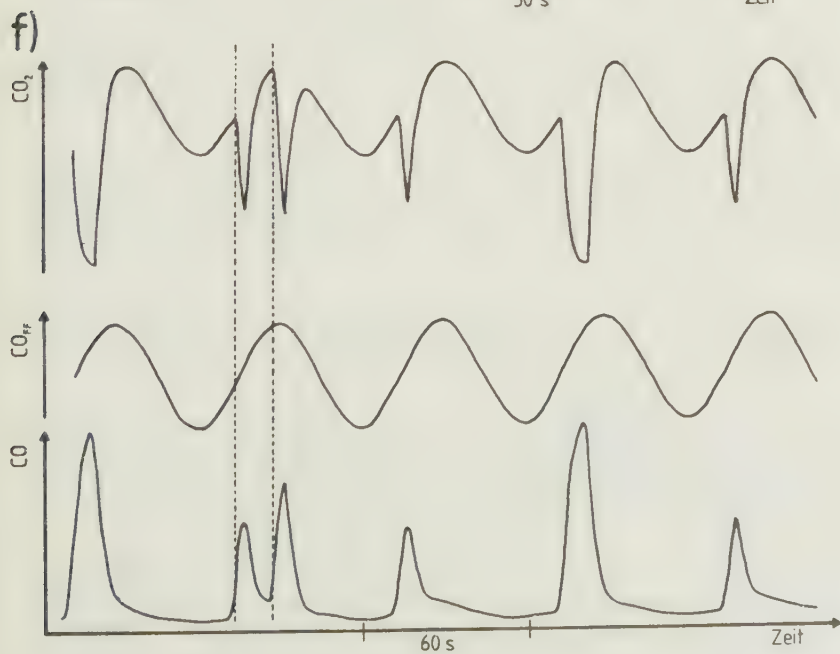
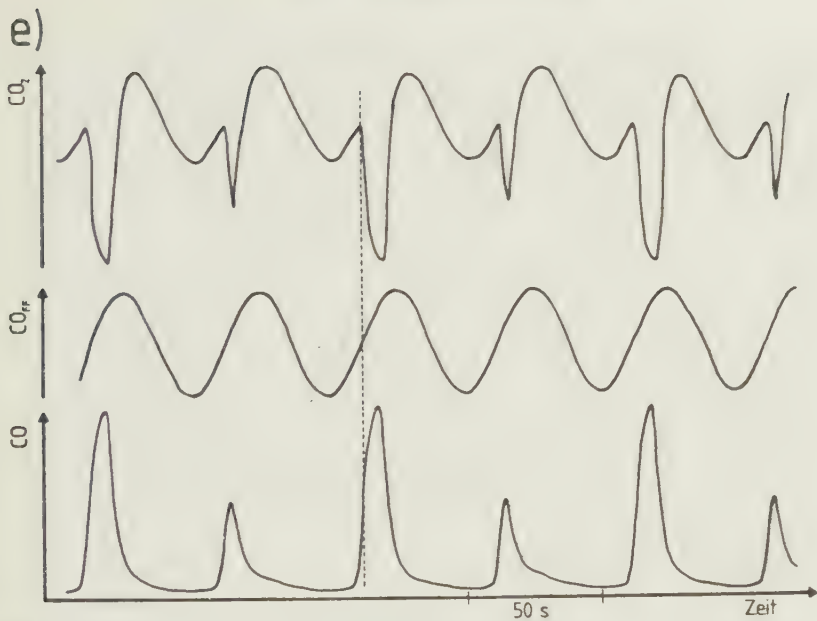


Abb. 4.6: Phasenbeziehungen zwischen CO -Pulsfunktion (CO_{FF}), CO -Restgaskonzentration (CO) und CO_2 -Produktion (CO_2) für $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude an KAT I, Pulsperiodendauer a) 10 s, b) 20 s, c) 30 s, d) 40 s, e) 50 s, f) 60 s, g) 60 s, (a-f: sinusförmiges Pulsprofil, g: dreiecksförmiges Pulsprofil)

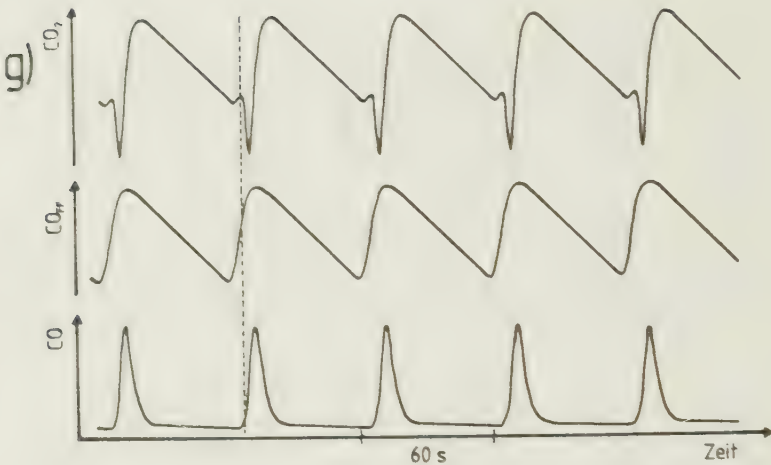
4.DIE GETRIEBENE REAKTION



Fortsetzung von Abb. 4.6:



Fortsetzung von Abb. 4.6:



Fortsetzung von Abb. 4.6:

So übersteigt z.B. bei sehr kurzen Pulsperiodendauern (Abb. 4.6.a und b) die Dauer der Umsatzeinbrüche die Pulsperiode, obwohl die Einbrüche vergleichsweise klein und damit von kurzer Dauer sind. Dies bedeutet am Ende, daß ein Umsatzeinbruch während zweier Umläufe der treibenden Funktion erfolgt.

Geht man zu längeren Periodendauern der Pulse über (Abb. 4.6.c), so wird ein Umsatzeinbruch gerade innerhalb einer Pulsperiode überwunden; deshalb kann während jedes Umlaufs der treibenden CO -Funktion ein Einbruch in der CO_2 -Produktion erfolgen. Bis zu dieser Pulsperiodendauer von 30 s zeigten die Umsatzeinbrüche eine konstante Amplitude während der einzelnen Experimente.

Für eine weiter erhöhte Pulsperiode von 40 s (Abb. 4.6.d) ändert sich dieses Verhalten; dort sind wechselnde Amplituden der Umsatzeinbrüche zu verzeichnen, obwohl auch hier nur ein Einbruch pro Zyklus der treibenden CO -Funktion stattfindet.

Bei einer Pulsperiode von 50 s (Abb. 4.6.e) geht dieses Muster in eines mit alternierenden kleinen und großen Umsatzeinbrüchen über, allerdings immer noch mit einem Einbruch pro Pulsperiode. Erst bei 60 s Pulsperiodendauer erscheinen gelegentlich zwei Einbrüche innerhalb eines Umlaufs der treibenden Schwingung (Abb. 4.6.f).

Der Abschnitt 4.7 befaßt sich eingehender mit dem Verhältnis der Frequenzen von treibender zu getriebener Oszillation, wobei die oben beschriebenen Musterbildungen in einen allgemeineren Rahmen theoretischer und experimenteller Untersuchungen zu getriebenen Oszillationen (Stichworte: Entrainment, Quasiperiodizität) gestellt werden.

4.6 PULSEN UND SYNCHRONISATION VON KATALYSATORBEREICHEN

Viele neuere experimentelle Untersuchungen (u.a. JAEGER 86-2, OTTENS-MEYER 87, BROWN 85, SCHMITZ 83, KAUL 85-1,-2, SANT 87) zeigten, daß Katalysatorschüttungen keinesfalls als von vornherein homogen agierende Oberflächen anzusehen sind, sondern vielmehr mit lokal unterschiedlichen Reaktionsraten, Bedeckungsgraden, Temperaturen u.a.m. aufwarten. Dabei spielen auch Kopplungseffekte zwischen den dadurch entstehenden Katalysatorbereichen eine wichtige Rolle.

Zur Stützung der Annahme, daß Konzentrationswellen oder -pulse bei der Ausbildung von makroskopisch beobachtbaren Oszillationen einen möglichen Kopplungsmechanismus für die notwendige Synchronisation von verschiedenen Katalysatorbereichen bilden können, wurde in dieser Arbeit eine Katalysatorschüttung von 20 mg in zwei getrennte Bereiche von jeweils 10 mg aufgeteilt, die in Bezug auf Wärme- und Stofftransport weitestgehend entkoppelt wurden. Dies wurde durch eine Teflonunterlage unter den Katalysatorschüttungen und eine ebenfalls aus Teflon bestehende Trennwand zwischen den Bereichen erzielt (Teflon = Polytetrafluorethylen-Kunststoff mit äußerst geringer Wärmeleitfähigkeit).

In Abb. 4.7 ist dargestellt, wie der in Abb. 2.2 abgebildete Reaktor umgerüstet wurde. In die getrennten Katalysatorbereiche taucht jeweils ein Thermoelement ein, so daß im Vergleich zu dem weiter von der

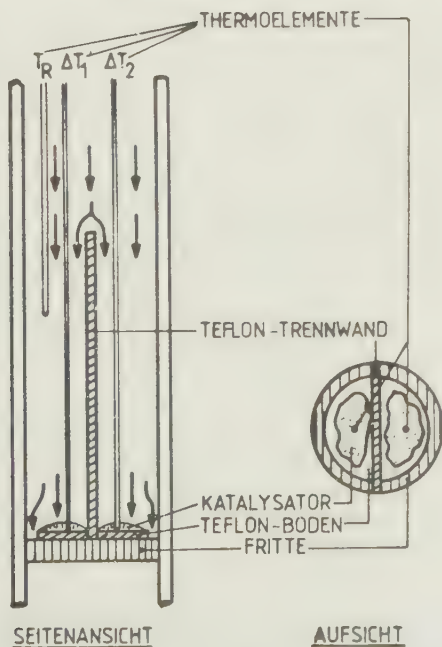


Abb. 4.7: Umgerüsteter Reaktor zur Entkopplung von Katalysatorbereichen

4. DIE GETRIEBENE REAKTION

Schüttung entfernt gelegenen dritten Thermoelement der jeweilige Verlauf der lokalen Temperaturerhöhungen ΔT_1 und ΔT_2 der Katalysatorbereiche während der Reaktion verfolgt werden konnte.

Auf diese Weise konnten sowohl die integrale CO_2 -Produktion mittels des CO_2 -Meßgerätes als auch die möglicherweise davon abweichenden Verläufe der lokalen Reaktionsraten durch die Temperaturverläufe erfaßt werden. Genaß genommen liefern die Temperaturmessungen zwar nur die Information über den Reaktionsverlauf in unmittelbarer Umgebung der Thermoelemente, und auch eine Schüttung von 10 mg muß sich nicht homogen verhalten, dies führt jedoch an dieser Stelle zu keinerlei Konsequenzen, da sich ein synchronisierender Effekt der CO -Pulse in gleicher Weise auf die nicht erfassten wie die tatsächlich vermessenen Bereiche auswirken sollte. Darüberhinaus wurden nur Aussagen bezüglich Frequenz und Phase der Oszillationen angestrebt und keine quantitativen Angaben über lokale Reaktionsraten.

Die Experimente wurden an KAT I bei einer Reaktortemperatur von $460 \text{ K} \pm 10^\circ \text{C}$ und 0,6 vol% CO -Eingangskonzentration durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte auf Anhieb ein autonom oszillierender Zustand der CO_2 -Produktion erhalten werden (s. Abb. 4.8), obwohl durch die gasundurchlässigen Teflonböden ein gewisser Anteil der Reaktanden am Katalysator vorbeiströmte und der mittlere Umsatz somit auf nur noch 35 % absank. Auch die Amplituden der Umsatzeinbrüche lagen bei geringen Werten (um 0,02 vol%).

Die Abb. 4.8 zeigt im Vergleich zur integralen CO_2 -Produktion die ΔT -Verläufe der beiden entkoppelten Bereiche. Aufgrund der sehr kleinen Oszillationsamplituden im Umsatz sind die Temperatureinbrüche nur bei sehr großer Verstärkung aufzuzeichnen. Zur leichteren Verfolgung der Temperatureinbrüche sind deshalb unter den entsprechenden Zeitserien zusätzliche Markierungen eingezeichnet.

Man erkennt, daß die Einbrüche in der integralen CO_2 -Produktion sehr gut mit den Einbrüchen einer Superposition von ΔT_1 und ΔT_2 übereinstimmen. Die Einzelbereiche oszillieren dabei zwar nicht mit einer festen Frequenz, doch immerhin mit deutlich unterscheidbaren mittleren Frequenzen ($f_{\text{M}_1} = 1,2 \text{ min}^{-1}$, $f_{\text{M}_2} = 0,7 \text{ min}^{-1}$). Diese Frequenzen sind auch mit hoher Intensität im linearen Fourier-Spektrum der CO_2 -Zeitreihe zu finden, ebenso deren Vielfache und Linearkombinationen (Abb. 4.9), die allerdings aufgrund der nicht völlig periodischen Struktur des Spektrums zu höheren Frequenzen verschoben auftreten.

Sowohl die Zeitserie der integralen CO_2 -Produktion wie auch das zugehörige Fourier-Spektrum weisen eine hohe Ähnlichkeit mit den unter nicht-entkoppelnden Bedingungen gemessenen autonomen Oszillationen auf. Schon zwei Katalysatorbereiche also, die jeweils für sich genommen ein annähernd periodisches Verhalten offenbaren, zeigen in der integralen CO_2 -Produktion eine sehr komplexe Musterbildung, wenngleich diese aufgrund der vorhandenen Information über die Einzelbereiche sehr schnell als Überlagerung erkannt werden kann.

Dies läßt umgekehrt für nicht-entkoppelte Katalysatorschüttungen den Schluß zu, daß insbesondere die bei geringen CO -Eingangskonzentrationen beobachteten autonomen Oszillationen mit ihrer herausragenden Hauptfrequenz im Fourier-Spektrum (s. Abschnitt 3.5) sehr gut als das Verhalten eines synchron agierenden Katalysatorbereiches angesehen werden können, der selbst den Großteil der Schüttung ausmacht und über die restliche

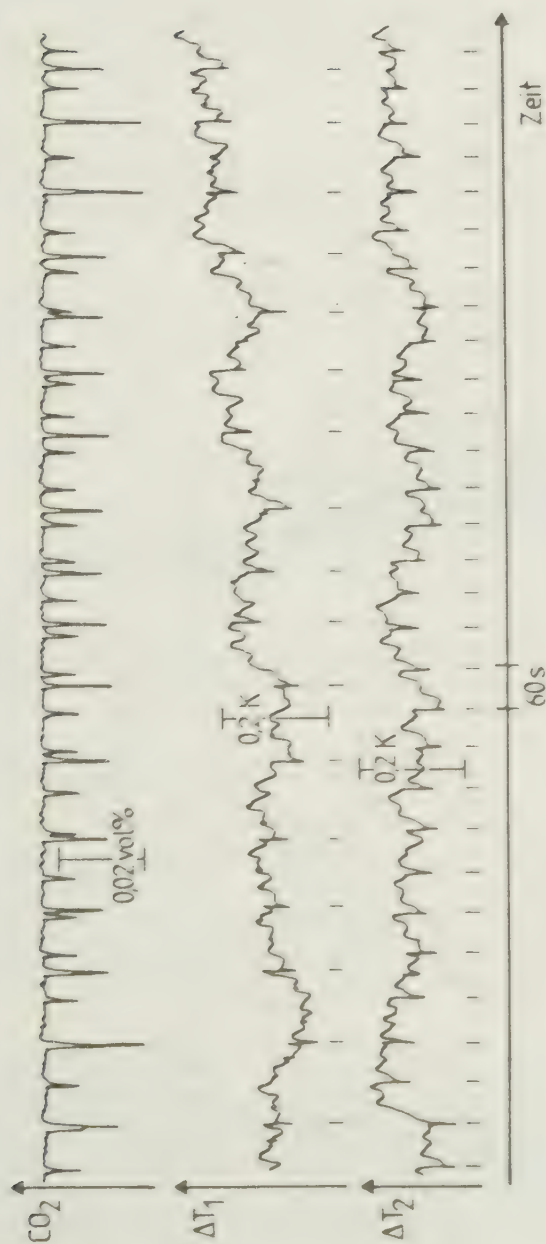


Abb 4.8 Autonom oszillierender Zustand an KAT 1 für entkoppelte Katalysatorbereiche. Integrale CO_2 Produktion (CO_2), lokale Temperaturerhöhung der Einzelbereiche (ΔT_1 , ΔT_2)

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

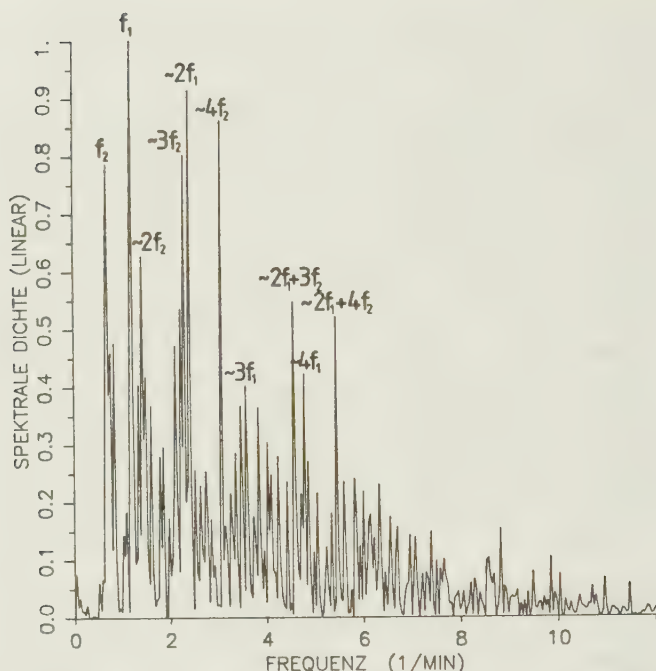


Abb. 4.9: Lineares Fourier-Spektrum für die integrale CO_2 -Produktion bei entkoppelten Katalysatorbereichen, f_1 bzw. f_2 : mittlere Frequenz der Oszillationen von ΔT_1 bzw. ΔT_2 (vgl. Abb. 4.8)

Schüttung dominiert (die anderen Bereiche werden mitgerissen) oder der nur vergleichsweise wenige synchron oszillierende Teilchen umfaßt, während der Rest der Schüttung vorwiegend stationär arbeitet.

Das Pulsen der CO -Eingangskonzentration mit einer Periodendauer von 60 s und einer Amplitude von $\pm 0,05$ vol% bewirkt eine Synchronisation der ansonsten asynchron aglierenden Schüttungsbereiche (vgl. Abb. 4.10 mit Abb. 4.8). Sowohl die integrale CO_2 -Produktion wie auch die beiden ΔT -Kurven zeigen während einer Pulsperiode genau einen Umsatz- bzw. Temperatureinbruch. Alle drei Kurven in Abb. 4.10 verlaufen mit einem konstanten Phasenverhältnis zueinander ("Phase-locking").

Variiert man nun die Pulsperiodendauer, so beobachtet man bei 80 s Periodendauer wiederum einen starken Synchronisationseffekt. Auch hier zeigen alle drei Kurven einen Einbruch pro Pulsperiode, allerdings mit gelegentlichen, in 6-8 minütigem Abstand erfolgenden zusätzlichen Einbrüchen von ΔT_1 im Vergleich zu ΔT_2 . Bei 100 s Periodendauer der Pulse tritt dieses Verhalten so stark hervor, daß man keine durchgehende Synchronisation mehr feststellen kann.

Geht man zu kürzeren Pulsperiodendauern von 40 und 30 s über, so geht die synchronisierende Wirkung der CO -Pulse ebenfalls verloren. Erst bei

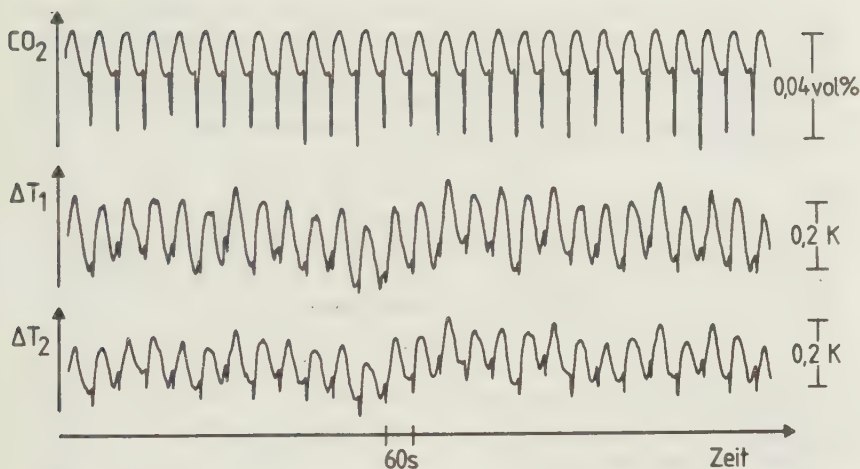


Abb. 4.10: Getrieben oszillierender Zustand an KAT I für entkoppelte Katalysatorbereiche, integrale CO_2 -Produktion (CO_2), lokale Temperaturerhöhung der Einzelbereiche (ΔT_1 bzw. ΔT_2), Pulsamplitude $\pm 0,05 \text{ vol\%}$, Pulsperiodendauer 60 s

20 s Pulsperiodendauer findet man wieder eine Synchronisation der ΔT -Kurven, nun allerdings mit einer Phasenverschiebung von 180° (bzw. 20 s) zwischen den nur noch jede zweite Pulsperiode auftretenden Temperatureinbrüchen von ΔT_1 und ΔT_2 . Daraus resultiert erneut eine integrale CO_2 -Produktion mit jeweils einem Einbruch pro Pulsperiode, allerdings mit einer durch das gegenphasige Oszillieren der Teilschüttungen bedingten geringeren Amplitude. Die Größe der Umsatzeinbrüche kann deshalb einen Anhaltspunkt über das Ausmaß der synchronisierten Bereiche einer Katalysatorschüttung geben.

4.7 DAS DYNAMISCHE VERHALTEN DER GETRIEBEN OSZILLIERENDEN REAKTION

Dieser Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der Untersuchungen zum dynamischen Verhalten der getriebenen Reaktion aufbauend auf Abschnitt 3.5 zu diesbezüglichen Ergebnissen bei der autonom oszillierenden Reaktion.

Frequenzverhalten

Das Frequenzverhalten des getriebenen Systems wurde hauptsächlich in Abhängigkeit von der Periodendauer und der Amplitude der angelegten CO -Pulse untersucht. Neben der Durchführung dieser Analyse, wie sie allgemein für gekoppelte Oszillatoren beliebiger Natur vorgenommen werden kann, wurden auch systemspezifische Parameter wie die mittlere CO -Eingangskonzentration und die Metallbeladung der Katalysatoren variiert.

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

Der Schwerpunkt liegt hier auf der Frage, ob sich die autonom oszillierende Reaktion durch das Anlegen einer äußeren, periodischen Störung "takten" bzw. synchronisieren läßt. Dabei kommt der aperiodische Charakter der autonomen Oszillationen durchaus gelegen, denn eine eventuelle Synchronisation sollte sich dann anhand der in Abschnitt 3.5 vorgestellten Untersuchungsmethoden sehr schnell nachweisen lassen (z.B. durch Vereinfachung der Fourier-Spektren o.ä.).

Diese Arbeit geht also im Vergleich zu den meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zu gekoppelten Oszillatoren (s. z.B. KAI 79, KEVREKIDIS 86-1) von einer veränderten Ausgangssituation aus; während zumeist ein autonomer Oszillator mit fester, natürlicher Frequenz f_0 durch eine Pulsfunktion mit der Frequenz f_a getrieben wird und dabei oftmals ein komplizierteres Antwortverhalten zeigt, ist bei dem hier durchgeführten Antreiben eines aperiodischen Systems gerade die mögliche Vereinfachung des Responsverhaltens von besonderem Interesse.

In Ermangelung einer festen, natürlichen Frequenz f_0 für den autonomen Oszillator wird jeweils die stärkste im Fourier-Spektrum der autonomen Oszillation vorkommende Frequenz f_p als Bezugspunkt für Frequenzvergleiche herangezogen. Dies läßt sich zum einen durch die in Abschnitt 4.6 angeführte Beobachtung rechtfertigen, daß man die in einem Fourier-Spektrum vorkommenden verschiedenen Frequenzen in der Hauptsache unterschiedlich agierenden Schüttungsbereichen zuordnen kann. Da zum anderen zumindest bei geringen CO-Eingangskonzentrationen das zugehörige Fourier-Spektrum durch eine sehr starke Hauptfrequenz f_p bestimmt wird (s. Abschnitt 3.5), kann man davon ausgehen, daß es sich bei den autonomen Oszillationen zwar insgesamt um aperiodisches Verhalten handelt, das jedoch im wesentlichen auf einen bezüglich der kurzfristigen Umsatzeinbrüche stark synchronisierten Bereich der Katalysatorschüttung zurückgeht. In diesem Sinne ist die Hauptfrequenz f_p eine gute Näherung für diejenige Frequenz, mit der der autonome Oszillator charakterisiert werden kann.

Bei der Kopplung von Oszillatoren kann sich die Art des Responses über die volle Bandbreite stationärer und oszillatorischer Verhaltensweisen erstrecken; diese reicht von gegenseitiger Auslöschung der Oszillationen (BAR-ELI 84, DOLNIK 88) über periodisches und quasiperiodisches Verhalten bis hin zu chaotischen Oszillationen (KAI 79, SCHNEIDER 85).

Diese Verhaltenstypen wurden mit Ausnahme stabil-stationären Verhaltens auch bei dem hier untersuchten gekoppelten System beobachtet. Im allgemeinen bildeten dabei die Oszillationen für steigende CO-Eingangskonzentration zunehmend komplizierte Muster aus, wie es auch bei der autonom oszillierenden Reaktion der Fall war. Als Grundlage für die Frequenzanalysen per Fourier-Transform dienten die Zeitserien der CO₂-Produktion. Geringfügige Verschiebungen der eingelesenen Zeitserienintervalle konnten keine signifikanten Spektrenveränderungen hervorrufen (maximal 2 % Intensitätsunterschiede).

Ein allgemeines Ergebnis dieser Analysen ist, daß der streng periodische Charakter der treibenden CO-Pulsfunktion immer sehr stark durch das getriebene System aufgegriffen wird. Dies macht sich in den Fourier-Spektren fast ausnahmslos anhand eines Peaks hoher Intensität bei der Pulsfrequenz f_a bemerkbar, der zumeist auch die Hauptfrequenz f_p im Spektrum bildet. Führt man sich die zumindest bei geringen CO-Konzentrationen meist sehr stark hervortretende Grundmodulation der CO₂-Produktion mit Frequenz und Amplitude der treibenden Funktion (s. z.B. Abb.

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

4.6) vor Augen, so ist dies sicherlich zu erwarten. Hervorhebenswert ist dabei allerdings, daß die Frequenz f_a der Pulsfunktion selbst bei höchsten CO-Eingangskonzentrationen im allgemeinen mit hoher Intensität im Spektrum vertreten ist, obwohl sich der autonome Oszillator unter diesen Bedingungen aufgrund seines der Korrelationsdimension nach zunehmend aperiodischen Charakters (die Korrelationsdimension wächst mit der CO-Eingangskonzentration) stärker durchsetzen und dadurch die Pulsfrequenz in ihrer Intensität herunterdrücken sollte.

Ausgehend von Experimenten an KAT I, die das Frequenzverhalten in Abhängigkeit von Periodendauer und Amplitude der Pulsfunktion bei einer vergleichsweise geringen mittleren CO-Konzentration von 0,5 vol% und einer Reaktortemperatur von 483 K/210 °C zum Gegenstand der Untersuchung hatten, soll nun das spezielle Responsverhalten genauer beschrieben werden.

Die vor dem Beginn des Pulsens eingestellten autonomen Oszillationen sind in Abb. 4.11.a zu erkennen. Die Hauptfrequenz $f_p = 1,09 \text{ min}^{-1}$ dieser aperiodischen Schwingung ($\lambda_1 = 0,0035 \text{ bit/s}$, bei genauer Betrachtung von Abb. 4.11.a erkennt man die unregelmäßigen Amplituden und Abstände der Umsatzeinbrüche schon mit bloßem Auge) ist dem Fourier-Spektrum in Abb. 4.11.b zu entnehmen. Das Spektrum besteht desweiteren noch aus einer zweiten, inkommensurablen Frequenz $f_q = 2,27 \text{ min}^{-1}$, ganzzahligen Vielfachen der Frequenzen f_p und f_q sowie einigen ihrer Linearkombinationen und weiteren nicht zugeordneten Peaks geringerer Intensität.

Mit Tab. 4.1 ist der Versuch unternommen worden, das Frequenzverhalten der getriebenen Reaktion in komprimierter Form darzustellen. Für jeweils eine Kombination von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer ist das Antwortverhalten, wie es sich aus dem zugehörigen Fourier-Spektrum entnehmen ließ, in abgekürzter Weise eingetragen.

Ein Vergleich mit Abb. 4.12.a, in der das lineare Fourier-Spektrum der CO₂-Zeitserie für 20 s Periodendauer und $\pm 0,05 \text{ vol\%}$ Amplitude der CO-Pulsfunktion gezeigt wird, soll zur Erklärung der Tabelleneinträge dienen. Die CO₂-Zeitserie ist dabei mit der in Abb. 4.6.b dargestellten vergleichbar, d.h. die Einbrüche im Umsatz erfolgen mit konstanter Amplitude und Phasendifferenz zur Grundmodulation. Das Spektrum in Abb. 4.12.a zeigt seine Hauptfrequenz f_p bei 3 min^{-1} , also exakt der Frequenz f_a der Pulse. Desweiteren treten nur noch Frequenzpeaks bei subharmonischen Werten von f_p (Eintrag: S 1/3), ultrasubharmonischen Frequenzwerten (U 2/3) sowie bei harmonischen bzw. superharmonischen Frequenzen (zusammengefaßt zu H, gleichbedeutend mit $2m/n f_p$, $3m/n f_p$, usw.) auf. Den entsprechenden Tabelleneinträgen sind noch ungefähre Intensitätsangaben beigelegt.

Im speziellen Fall von Abb. 4.12.a liegt ein Beispiel für sogenanntes "Entrainment" vor (Anm.: Der Begriff "Entrainment" läßt sich kaum in zufriedenstellender Weise in die deutsche Sprache übertragen; in seiner Bedeutung kann er noch am ehesten durch "mitreißen, in Gleichtakt bringen" umschrieben werden. Aufgrund seiner in der einschlägigen Literatur festgelegten Bedeutung (z.B. TOMITA 77, KAI 79) wird auf eine Übersetzung verzichtet). Entrainment wird gewöhnlich dann festgestellt, wenn die treibende und die autonome Oszillation in einem annähernd rationalen Verhältnis ihrer Frequenzen zueinander stehen:

$$f_a \approx m/n f_o.$$

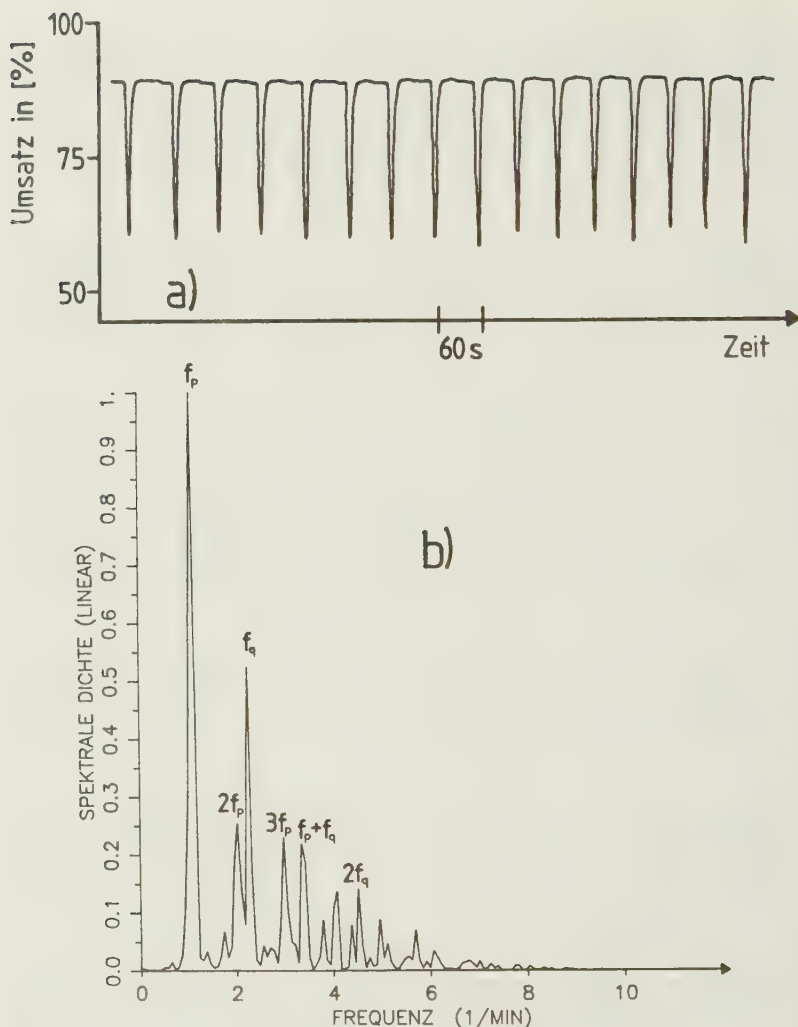


Abb. 4.11: a) Umsatzzeitserie der autonomen Oszillationen an KAT I bei 0,5 vol% CO-Konzentration, b) lineares Fourier-Spektrum der obigen Zeitserie, f_p = Hauptfrequenz, f_q = inkommensurable Frequenz

Dabei sind m und n kleine ganze Zahlen, f_a ist die Frequenz der treibenden Oszillation und f_0 die der autonomen. Man beobachtet im Falle von Entrainment, daß das Fourier-Spektrum des getriebenen Systems nur Peaks bei ganzzahligen Vielfachen der Entrainmentfrequenz $f_e = f_a/m$ zeigt (s. z.B. Abb. 4.12.a, hier gilt $f_e = 1/3 f_a$). Diese Entrainmentfrequenz und ihr Verhältnis zu der treibenden Frequenz f_a wird ebenfalls in der Tabelle 4.1 angegeben, soweit dies möglich ist.

Puls- amplitude		Pulsperiodendauer in [s]						
in		10	20	30	40	50	60	120
[vol%]								
0,1	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$
	S 1/2 (w)	S (-)	S 1/4 (w), 1/2 (m)	S 1/3 (w)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/2 (h)
	U (-)	U (-)	U 3/4 (w)	U 2/3 (w)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)	H (w)	H (m)	H (w)	H (w)	H (w)	H (m)	H (h)
	$f_e=1/2f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_e=1/4f_a$	$f_e=1/3f_a$	$f_e=f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_e=1/2f_a$
0,075	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=2f_a$	$f_p=2f_a$
	S (-)	S (-)	S 1/4 (w), 1/2 (m)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/2 (m)	S 1/2 (m)
	U (-)	U (-)	U 3/4 (w)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (m)	H (m)	H (m)	H (m)	H (w)	H (w)	H (m)	H (m)
	$f_e=f_a$	$f_q\rightarrow 1/2f_a$	$f_e=1/4f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_e=f_a$	$f_q\rightarrow 2/7f_a$	$f_e=f_a$	$f_e=f_a$
0,05	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=f_a$	$f_p=2f_a$	$f_p=f_a$
	S (-)	S 1/3 (m)	S 1/2 (h)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/2 (m)	S (-)
	U (-)	U 2/3 (m)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (h)	H (m)	H (m)	H (m)	H (w)	H (w)	H (m)	H (w)
	$f_e=f_a$	$f_e=1/3f_a$	$f_e=1/2f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_e=f_a$	$f_q\rightarrow 1/3f_a$	$f_e=f_a$	$f_e=f_a$

Tab. 4.1: Phasendiagramm für das Frequenzverhalten von KAT I in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, mittlere CO-Eingangskonzentration 0,5 vol%, f_p = Hauptfrequenz, f_a = Pulsfrequenz, f_q = inkommensurable Frequenz zu f_p oder f_a , f_e = Entrainmentfrequenz, S = subharmonische Frequenz zu f_p , U = ultrasubharmonische Frequenz zu f_p , H = harmonische Frequenzen, Intensitäten (h) = hoch, (m) = mittel, (w) = schwach, (-) = nicht beobachtet, $\rightarrow$ = angenäherte Frequenz der Resonanzoszillationen im Vergleich mit f_a , ? = keine angenäherte Periodizität angebar

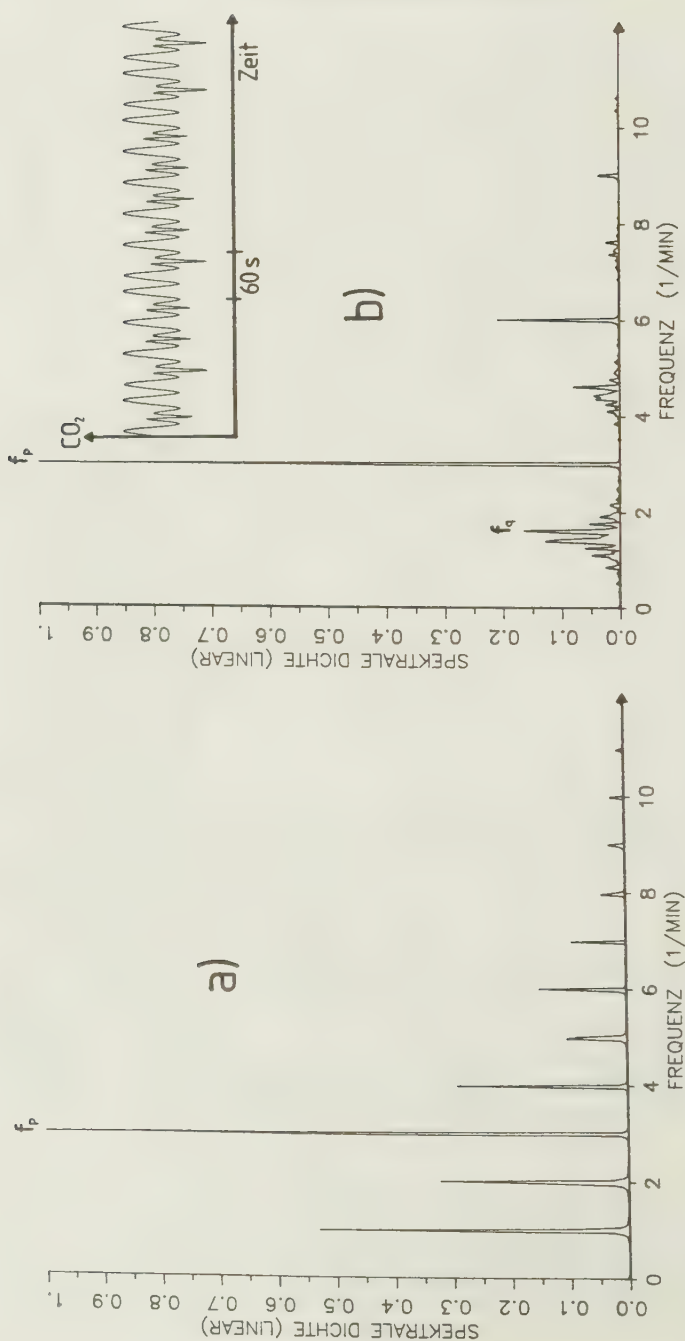


Abb. 4.12: Lineare Fourier-Spektren der getriebenen Oszillationen an KAT I, Pulsperiodendauer jeweils 20 s, a) Pulsamplitude $\pm 0,05$ vol%, Entrainment, b) Pulsamplitude $\pm 0,075$ vol%, quasiperiodische Oszillationen (s. Einfügung)

Generell besteht nämlich auch die Möglichkeit, daß die Antwortoszillationen des getriebenen Systems in keinem rationalen Frequenzverhältnis zur treibenden Pulsfunktion stehen. Wenn neben der treibenden Frequenz f_a mindestens eine dazu inkommensurable weitere Frequenz f_q auftritt, so ist der Respons von quasiperiodischem Charakter. Im Gegensatz zu chaotischen Schwingungen, die sich aus unendlich vielen Frequenzen zusammensetzen können, darf es sich bei quasiperiodischen Oszillationen nur um eine endliche Anzahl inkommensurabler Frequenzen handeln. Da die Faktoren m und n für inkommensurable Frequenzen in einem irrationalen Verhältnis zueinander stehen, kann es innerhalb endlicher Beobachtungszeiten nicht zu einem insgesamt periodischen Verhalten kommen.

Auch bei der getriebenen CO-Oxidation werden Zustände beobachtet, die quasiperiodischem Verhalten entsprechen. Dabei ist allerdings die Unterscheidung zwischen quasiperiodischem und aperiodischem Verhalten nicht mit allerletzter Sicherheit durchzuführen. Ein Zustand wurde dann als quasiperiodisch bezeichnet, wenn im Fourier-Spektrum nur wenige zur Pulsfrequenz inkommensurable Frequenzpeaks auftraten. Diese Einordnung wird durch Untersuchungen zur Autokorrelation und zur Korrelationsdimension des getriebenen Systems gestützt (siehe dort).

Die in der Literatur meist angegebene Methode zum Nachweis quasiperiodischen Verhaltens über sogenannte "stroboskopische Abbildungen" (dies entspricht in etwa Poincaré-Schnitten durch den Phasenraum zu festen Zeit- bzw. Phasenpunkten der treibenden Funktion, s. z.B. HUDSON 86) war mit dem vorhandenen Auswertungsprogramm für Poincaré-Schnitte nicht durchführbar. Da das nicht-periodische Verhalten der Responsoszillationen vorwiegend durch die kurzfristigen Umsatzeinbrüche erzeugt wird, müßte die stroboskopische Abbildung die Trajektorie immer zum Phasenpunkt der stark periodischen Pulsfunktion treffen, an dem die Umsatzeinbrüche erfolgen. Ein Schnitt außerhalb dieses schmalen Phasenbereiches würde die stroboskopische Abbildung auf einen Punkt reduzieren, der nur das periodische Verhalten der Pulsfunktion widerspiegelt. Die Entwicklung neuer Auswertungsprogramme, die diesen Umstand berücksichtigen, hätte den vertretbaren programmiertechnischen Aufwand überschritten und wurde deswegen nicht durchgeführt.

Für quasiperiodische Zustände des getriebenen Systems wurde in Tabelle 4.1 ein " f_q " inklusive der angenäherten Lage der resultierenden Antwortfrequenz bezüglich f_a eingetragen (z.B. $f_q \rightarrow 1/2 f_a$). Die Umsatzeinbrüche, die der Grundmodulation überlagert sind, zeigen dann entweder eine variierende Amplitude (vergleichbar mit Abb. 4.6.d) oder zusätzlich noch eine variierende Phasendifferenz zu der unterlegten Grundmodulation (der Umsatzeinbruch beginnt dann zwar immer noch bei ansteigender CO₂-Produktion, jedoch nicht immer bei maximaler Steigung). Abb. 4.12.b liefert ein Beispiel für ein lineares Fourier-Spektrum, wie es bei quasiperiodischem Verhalten bei 20 s Periodendauer und $\pm 0,075$ vol% Amplitude der CO-Pulse erhalten wird. Dabei tritt aufgrund der hier nicht konstanten Phasendifferenz zwischen der Pulsfunktion und den Umsatzeinbrüchen eine bemerkenswerte, annähernd symmetrische Aufspaltung des "Multipletts" um $1/2 f_a$ auf. Die korrespondierende CO₂-Zeitreihe ist ebenfalls in Abb. 4.12.b zu sehen (s. Einfügung oben rechts).

Die Tabelle 4.1 zeigt zunächst, daß die Hauptfrequenzen f_p der getriebenen Oszillationen mit Ausnahme derjenigen bei 60 s Pulsperiodendauer immer der angelegten Pulsfrequenz f_a entsprechen. Das abweichende Bild bei der Pulsperiode von 60 s läßt sich dadurch erklären, daß die sinusförmige Grundmodulation nicht mehr in der CO₂-Produktion dominiert,

sondern daß die Umsatzeinbrüche die Sinuskurve stark verzerren. Die Einbrüche treten dabei mit einer Phasendifferenz von ca. der halben Pulsperiodendauer bezüglich der Minima des sinusförmigen Anteils der CO_2 -Produktion auf. Zusätzlich entspricht ihre Dauer ebenfalls gerade der halben Pulsperiodendauer, so daß am Ende gerade eine Resonanzoszillation mit der halben Pulsperiodendauer bzw. der doppelten Pulsfrequenz $2f_a$ erzeugt wird. Diese Situation führte auch zu einem geringen mittleren Umsatz (s. Abschnitt 4.4).

Betrachtet man nun in Tab. 4.1 das Frequenzverhalten der bei geringsten Pulsamplituden ($\pm 0,05 \text{ vol\%}$) erhaltenen Resonanzoszillationen für variierte Pulsperiodendauer, so erkennt man eine ausgeprägte Tendenz der speziellen Katalysatorschüttung zur Einnahme von Entrainmentzuständen. Nur bei einer Pulsperiode von 40 s wird ein quasiperiodischer Zustand festgestellt. Überdies neigt das System dazu, mit einer konstanten Entrainmentfrequenz $f_e = 1 \text{ min}^{-1}$ zu antworten. Diese Frequenz wird im Falle von Entrainment nur für die kürzeste Pulsperiodendauer (10 s) sowie für solche Periodendauern verfehlt, die länger als die zur Hauptfrequenz $f_p = 1,09 \text{ min}^{-1}$ der autonomen Oszillationen korrespondierende "Periodendauer" von etwa 55 s sind.

Für Entrainment ist dabei generell zu erwarten, daß die Periodendauer T_e der Resonanzoszillationen größer als die der treibenden Oszillation (T_a) ist, wenn die Periodendauer T_a der treibenden Oszillation kleiner als die der autonomen Schwingung (T_0) ist (s. dazu HUDSON 86). Für den umgekehrten Fall ($T_a > T_0$) sollten T_e und T_a gleich sein. Nähert man T_0 hier durch die zur Hauptfrequenz f_p korrespondierende Periodendauer $T_p = 55 \text{ s}$ der autonomen Oszillationen an, so wird dieses Verhalten für geringste Pulsamplitude (außer bei 10 s Pulsperiodendauer) tatsächlich experimentell beobachtet:

$$T_e > T_a \quad \text{wenn} \quad T_a/T_0 \approx T_a/T_p < 1 \quad \text{bzw.}$$

$$T_e = T_a \quad \text{wenn} \quad T_a/T_0 \approx T_a/T_p > 1.$$

Selbst die ungefähre "Periodendauer" der quasiperiodischen Antwortoszillationen liegt im erwarteten Bereich, obwohl kein "Phase-locking" vorliegt.

Die getriebene Reaktion verhält sich demzufolge bei geringen Pulsamplituden und niedriger CO -Konzentration völlig entsprechend zu getriebenen 2-Variablen-Systemen, die entlang ihres "Flusses" auf ihrem Attraktor eindimensional sind. Diese Analogie trägt aber nur in begrenztem Rahmen. Für höhere Pulsamplituden (Tab. 4.1, $\pm 0,075$ bzw. $\pm 0,1 \text{ vol\%}$) werden z.B. seltener Entrainmentzustände beobachtet als bei kleiner Pulsamplitude.

Theoretische Untersuchungen an getriebenen 2-Variablen-Systemen (KEVREKIDIS 86-1, ARONSON 86) zeigen dagegen oftmals für höhere Pulsamplituden einen größeren Bereich bezüglich der treibenden Frequenz, in dem Entrainment beobachtet werden kann. Dies muß allerdings nicht immer gelten, denn nichtlineare Oszillatoren können auch nach oben hin geschlossene oder seitlich verbogene Entrainmentbereiche ("Resonanzhöner", "Arnoldzungen") zeigen, so daß bei einer Erhöhung der Pulsamplitude gerade die Entrainmentregion verlassen wird (KEVREKIDIS 86-1, OTHMER 85). Daneben kann die experimentelle Beobachtung auch mit dem nicht völlig periodischen Charakter der autonomen Oszillation zusammenhängen. Eine damit verbundene höhere Dimensionalität des Gesamtsystems könnte dann die Ursache für z.Zt. an experimentellen Systemen noch nicht

beobachtete Phänomene sein. Diese zweite Möglichkeit erscheint deshalb wahrscheinlich, da je nach CO-Eingangskonzentration die Hausdorff-Besicovitch-Dimension des autonomen Systems schon mindestens 1,2 bis 3,5 betrug (s. Abschnitt 3.5). Demzufolge müssten mehr als zwei Variablen (oder Moden als Kombination von Variablen) für eine vollständige Beschreibung des autonomen Systems in Erwägung gezogen werden.

Dennoch konnten bestimmte Merkmale von getriebenen niederdimensionalen Oszillatoren auch in dieser Arbeit experimentell beobachtet werden. Wird z.B. das Entrainment für zunehmende Pulsamplituden beibehalten, so lassen sich wohlbekannte Periodenverdopplungen (MANKIN 84,86, LAMBA 87) verfolgen.

Für eine Pulsperiode von 30 s konnte bei einer Verdopplung der Pulsamplitude von $\pm 0,05$ auf $\pm 0,1$ vol% ein Übergang von "Periode-Eins"-Oszillationen zu solchen von "Periode-Zwei" festgestellt werden (Abb. 4.13.a); die Umsatzeinbrüche treten zunächst mit der 2-fachen Pulsperiode auf (ein Einbruch während zweier Pulse), um dann durch eine alternierende Amplitude insgesamt mit dem 4-fachen der Pulsperiode zu oszillieren.

Bei einer Pulsperiode von 120 s erscheint nach einer Erhöhung der Pulsamplitude von $\pm 0,05$ auf $\pm 0,075$ vol% ein zusätzlicher Umsatzeinbruch pro Pulsperiode (Abb. 4.13.b, oben). Diese neu hinzukommenden Einbrüche erfolgen mit derselben Frequenz wie die zuvor auftretenden Umsatzeinbrüche, allerdings mit einer gewissen Phasendifferenz zu ihnen. Auch hier geht bezüglich der Einbrüche "Periode-Eins" in "Periode-Zwei" über, obwohl jedoch tatsächlich keine Periodenverdopplung im Sinne eines "Feigenbaum-Szenarios" erfolgt, da beide Schwingungsmuster die gleiche Periodendauer (nämlich die Pulsperiodendauer) aufweisen. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Pulsamplitude auf $\pm 0,1$ vol% tritt eine Periodenverdopplung im Feigenbaum'schen Sinne auf, diesmal zu "Periode-Vier"-Oszillationen mit der 2-fachen Periodendauer der treibenden Oszillation (Abb. 4.13.b, unten).

Die in Abb. 4.13.b gezeigte "Periode-Zwei"-Schwingung macht deutlich, daß die Charakterisierung der autonomen Oszillation durch deren Hauptfrequenz und die damit implizierte Annahme im wesentlichen nur eines oszillatorischen Bereiches ihre Grenzen hat: die Ausbildung eines zweiten Umsatzeinbruchs pro Pulsperiode kann einfach durch das Hinzukommen eines weiteren oszillatorischen Bereiches des Katalysators interpretiert werden. Die Ausbildung von "Periode-Vier"-Oszillationen ist dann mit einer Periodenverdopplung beider Oszillationen zu erklären.

Die Frage, ob das System sich auf dem Wege der Periodenverdopplung bis zu einem chaotischen Zustand entwickeln kann, bleibt offen; eine weitere Erhöhung der Pulsamplitude könnte sowohl zu trivialem Entrainment führen (einfache Abbildung der Pulsfunktion bei sehr großen Amplituden), aber auch zum Verlassen der Entrainmentregionen, so daß aus diesem Grunde schon keine Periodizität mehr festgestellt werden kann.

Ein wesentliches Charakteristikum des untersuchten Kopplungssystems ist seine geringe Langzeitstabilität. Die üblicherweise bei getriebenen Oszillationen aufgestellten detaillierten Phasendiagramme für das Systemverhalten in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsfrequenz können deshalb bei diesem heterogen-katalytischen Reaktionssystem nicht erwartet werden, ebenso wenig quantitativ reproduzierbare Ergebnisse. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß selbst geringe Veränderungen

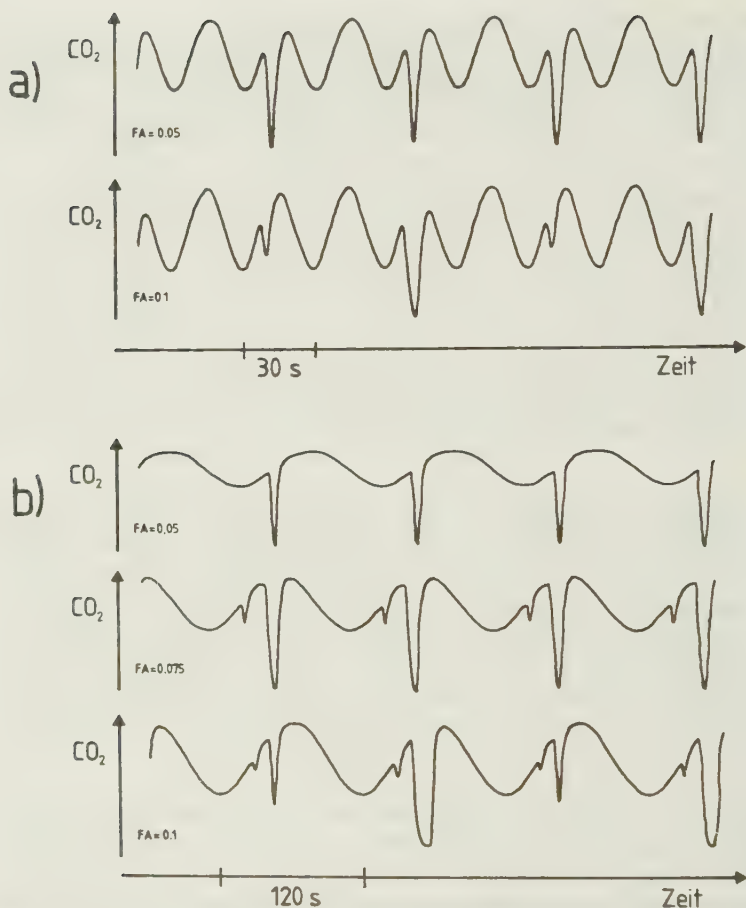


Abb. 4.13: a) Periodenverdopplung bei Erhöhung der Pulsamplitude von $\pm 0,05$ auf $\pm 0,1$ vol%, Pulsperiodendauer 30 s, b) oben: Verdopplung der Anzahl der Umsatzeinbrüche pro Pulsperiode bei einer Erhöhung der Pulsamplitude von $\pm 0,05$ auf $\pm 0,075$ vol%, unten: Periodenverdopplung bei weiterer Erhöhung der Pulsamplitude auf $\pm 0,1$ vol%, Pulsperiodendauer jeweils 120 s

der Schüttungsanordnung zu anderen quantitativen Ergebnissen im Frequenzverhalten einer Katalysatorcharge führen können, so z.B. bezüglich der genauen Lage der Entrainmentbereiche oder der Entrainmentfrequenzen. Dieses Verhalten ist grundsätzlich bei dem gewählten System zu erwarten, denn eine Neuordnung der Katalysatorteilchen kann eine andere, ebenso zufällige Aufteilung der verschiedenen Bereiche einer Schüttung (im Sinne von Abschnitt 4.6, Synchronisation von Bereichen) und auch andere Kopplungsbedingungen zwischen diesen bedingen. Die Experimente führen aber immer zu qualitativ gleichen Ergebnissen, indem z.B. der Charakter der Antwortszillationen gleichbleibt (Grundmodulation mit Umsatzein-

brüchen) oder bei einer Wiederholung eines Experiments unter gleichen Bedingungen nur eine Verschiebung der Entrainmentregionen beobachtet wird.

Für die im folgenden Teil beschriebenen Untersuchungen für erhöhte CO-Konzentrationen und Metallbeladungen des Katalysators spielt die genaue Lage der Entrainmentbereiche jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Der Blickwinkel soll mehr auf die relative Häufigkeit des Vorkommens von Entrainmentzuständen ausgerichtet sein.

Tab 4.2 faßt dabei zunächst das für den Katalysator KAT I bei einer mittleren CO-Eingangskonzentration von 0,9 vol% beobachtete Verhalten zusammen. Auch hier treten relativ oft Entrainmentzustände auf. Während bei der geringeren CO-Konzentration von 0,5 vol% am gleichen Katalysator jedoch bei 15 von 21 Meßpunkten ($\approx 71\%$, Tab. 4.1) Entrainment beobachtet wurde, gelingt dies für 0,9 vol% CO nur noch bei 10 von 21 Meßpunkten ($\approx 48\%$, Tab. 4.2). Dieser Trend wird für eine weitere Erhöhung der CO-Konzentration auf 1,3 vol% fortgesetzt - 5 von 21 Meßpunkten ($\approx 24\%$) zeigen dann Entrainment, s. Tab. 4.3 - und findet bei 1,9 vol% CO-Konzentration seinen Abschluß, indem bei keinem von den 21 Meßpunkten mehr Entrainment festgestellt werden konnte (keine Tabelle).

Mit dieser für zunehmendes CO-Angebot verringerten Häufigkeit von Entrainmentzuständen geht auch eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse in den Fourier-Spektren der nicht synchronisierten Resonanzoszillationen einher. Während sich die Spektren bei 0,5 vol% CO-Konzentration noch durch scharf hervortretende Frequenzpeaks auszeichnen (s. z.B. Abb. 4.12.b), werden die bei vermehrter CO-Zufuhr erhaltenen Spektren (außer im Falle von Entrainment) zunehmend durch einen Rauschanteil überlagert. Die Abb. 4.14.a bzw. b zeigen dies an den Fourier-Spektren für mittlere CO-Eingangskonzentrationen von 1,3 bzw. 1,9 vol%, wie sie jeweils für 30 s Pulsperiodendauer und $\pm 0,075$ vol% CO-Pulsamplitude erhalten wurden.

Die Fourier-Spektren ähneln dabei zunehmend denjenigen der autonomen Oszillationen; es treten zwar noch herausragende Hauptfrequenzen auf, diese werden aber von einer Vielzahl weiterer Frequenzpeaks umgeben (vgl. Abschnitt 3.5). Dies läßt darauf schließen, daß sich der autonome Oszillator bei einer Erhöhung des CO-Angebotes gegenüber der treibenden Schwingung stärker durchsetzt und die Antwortoszillationen somit einen schwach chaotischen Charakter annehmen. Deshalb sind die Einträge " f_q " in den Tabellen 4.2 bis 4.5 nurmehr als Hinweis auf das Vorkommen inkommensurabler Frequenzen, also eines nicht synchronisierten Zustandes des getriebenen Systems, denn als Angabe eines quasiperiodischen Zustandes zu verstehen. Dabei treten mitunter Oszillationen auf, denen weder über das Fourier-Spektrum noch über die Zeitserie eine angenäherte Periodizität zugeordnet werden kann; in diesem Falle steht in den Tabellen ein "?". Hier soll zunächst die Entscheidung über "synchronisiert - nicht synchronisiert" genügen, wobei später im Zusammenhang mit Autokorrelations- und Korrelationsdimensionsanalysen noch eine Einschätzung über den tatsächlichen Charakter der nicht synchronisierten Oszillationen versucht wird.

Wird nun bei gleichbleibendem CO-Angebot die Metallbeladung des Katalysators erhöht, ergibt sich ein ähnlicher Trend wie bei vermehrter CO-Zufuhr. Bei 0,5 vol% CO-Eingangskonzentration gelingt es an Katalysator KAT II immerhin noch in 10 von 30 Fällen ($\approx 33\%$, Tab. 4.4), Entrainment zu erzielen, bei KAT III nur noch in 4 von 30 ($\approx 13\%$, Tab. 4.5). Erhöht

Puls- amplitude in [vol%]	Pulsperiodendauer in [s]					
	10	20	30	40	50	60 120
0,1	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = f_a$ S 1/2 (m) U 3/4 (m) H (w)	$f_p = 1/4 f_a$ S (-) U (-) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)	$f_p = 0,18 \text{ min}^{-1}$ S (-) U (-) H (h) $f_q \rightarrow ?$ $f_e = f_a$
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	
	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = 1/2 f_a$ S 1/2 (h) U (-) H (h-m)	$f_p = 3/4 f_a$ S 1/6 (m), 1/3 (h), 1/2 (w) U 2/3 (h), 5/6 (m) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (m-w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (h)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_e = 1/4 f_a$	$f_e = 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$
0,075	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = 1/2 f_a$ S 1/2 (h) U (-) H (h-m)	$f_p = 3/4 f_a$ S 1/6 (m), 1/3 (h), 1/2 (w) U 2/3 (h), 5/6 (m) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (m-w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (h)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_e = 1/4 f_a$	$f_e = 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$
	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = 1/2 f_a$ S 1/2 (h) U (-) H (h-m)	$f_p = 3/4 f_a$ S 1/6 (m), 1/3 (h), 1/2 (w) U 2/3 (h), 5/6 (m) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (m-w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (h)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_e = 1/4 f_a$	$f_e = 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$
0,05	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = 1/2 f_a$ S 1/2 (h) U (-) H (h-m)	$f_p = 3/4 f_a$ S 1/6 (m), 1/3 (h), 1/2 (w) U 2/3 (h), 5/6 (m) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (m-w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (h)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_e = 1/4 f_a$	$f_e = 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$
	$f_p = f_a$ S 1/3 (h) U 2/3 (h) H (w)	$f_p = 1/2 f_a$ S 1/2 (h) U (-) H (h-m)	$f_p = 3/4 f_a$ S 1/6 (m), 1/3 (h), 1/2 (w) U 2/3 (h), 5/6 (m) H (h-m)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (m-w)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (h)	$f_p = f_a$ S (-) U (-) H (w)
	$f_e = 1/3 f_a$	$f_e = 1/4 f_a$	$f_e = 1/8 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$

Tab. 4.2: Phasendiagramm für das Frequenzverhalten von KAT I in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, mittlere CO-Eingangskonzentration 0,9 vol%, Legende s. Tab. 4.1

Puls- amplitude in		Pulsperiodendauer in [s]					
[vol%]	10	20	30	40	50	60	120
0,1	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/8, 1/4, 1/2 (w)	S 1/7 (w)	S (-)	S 1/3 (w)	S (-)	S (-)	S (-)
	U 3/8, 5/8, 3/4, 7/8 (w)	U 2/7 (h), 4/7, 5/7, 6/7 (w)	U (-)	U 2/3 (w)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)	H (w)	H (m-w)	H (m-w)	H (w)	H (w)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/8 f_a$	$f_e = 1/7 f_a$	$f_q \rightarrow ?$	$f_e = 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow ?$	$f_e = f_a$
0,075	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/6 (m), 1/3 (h)	S 1/7 (h)	S 1/4, 1/2 (w)	S (-)	S (-)	S 1/2 (w)	S (-)
	U 2/3 (m)	U 2/7, 3/7, 4/7, 5/7, 6/7 (h)	U 3/4 (w)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)	H (m)	H (m-w)	H (m-w)	H (m)	H (w)	H (m-w)
	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = 1/7 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow ?$
0,05	$f_p = 1/2 f_a$	$f_p = 1/2 f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/3 (m), 1/2 (h)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)
	U 2/3 (m)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (m)	H (m-w)	H (m-w)	H (m)	H (m)	H (h-w)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/6 f_a$	$f_q \rightarrow 1/6 f_a$	$f_q \rightarrow ?$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = f_a$	$f_q \rightarrow ?$	$f_q \rightarrow ?$

Tab. 4.3: Phasendiagramm für das Frequenzverhalten von KAT I in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, mittlere CO-Eingangskonzentration 1,3 vol%, Legende s. Tab. 4.1

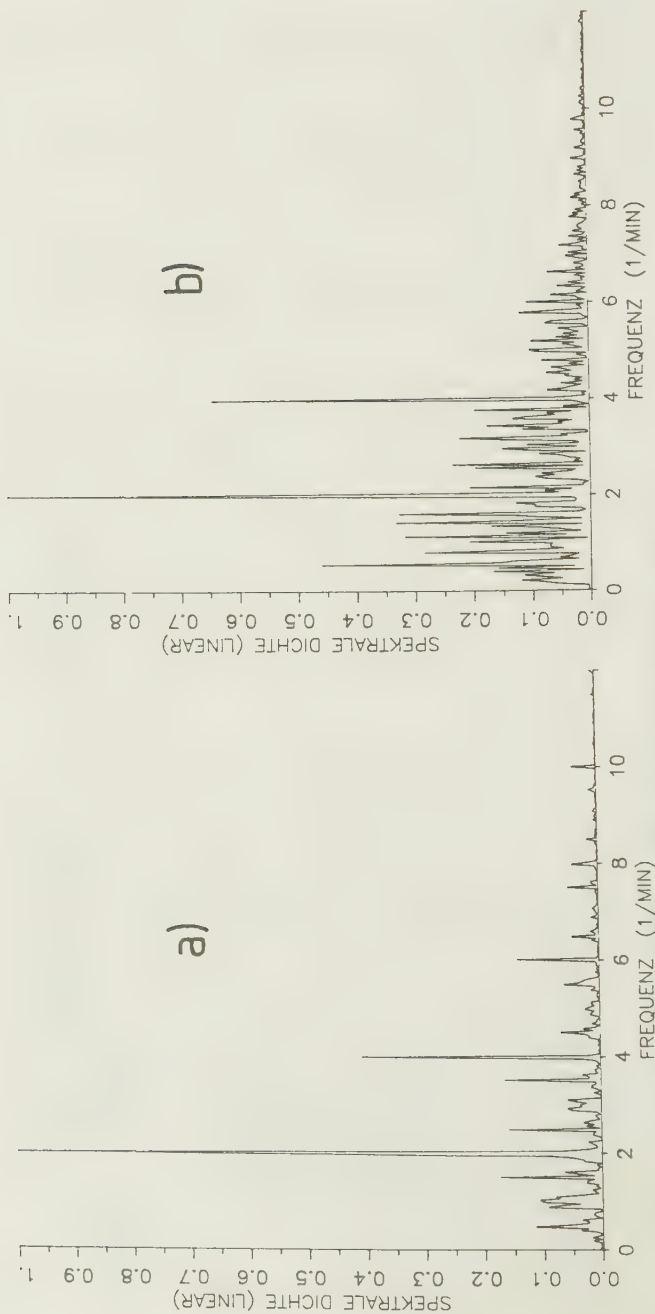


Abb. 4.14: Lineare Fourier-Spektren der getriebenen Oszillationen an KAT I bei einer Pulsperiodendauer von 30 s und einer Pulsamplitude von $\pm 0,075$ vol% für mittlere CO-Eingangskonzentrationen von a) 1,3 vol%, b) 1,9 vol%

Puls- amplitude in		Pulsperiodendauer in [s]									
[vol%]		10	15	20	25	30	40	50	60	70	120
0,1	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S (-)		S 1/2 (w)	S 1/2 (w)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/2 (w)	S (-)	S (-)
	U (-)		U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (-)		H (w)	H (w)	H (w)	H (m)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$		$f_e = 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_e = f_a$	$f_e = f_a$	$f_e = f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$
0,075	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S (-)		S 1/2 (m)	S (-)	S (-)	S 1/2 (w)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)
	U (-)		U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)		H (w)	H (w)	H (h)	H (m)	H (m)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$		$f_e = 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 5/6 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_e = f_a$	$f_e = f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$
0,05	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S (-)		S (-)	S (-)	S (-)	S 1/2 (m)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)
	U (-)		U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)		H (w)	H (w)	H (h)	H (m)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$		$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_e = 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_e = f_a$

Tab. 4.4: Phasendiagramm für das Frequenzverhalten von KAT II in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, mittlere CO-Eingangskonzentration 0,5 vol%, Legende s. Tab. 4.1

Puls- amplitude in [vol%]		Pulsperiodendauer in [s]									
		10	15	20	25	30	40	50	60	70	120
0,1	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/4, 1/2 (m)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/3 (w)	S (-)	S (-)	S (-)
	U 3/4 (w)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U 2/3 (w)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)	H (-)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (m)	H (m-w)	H (w)
0,075	$f_e = 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow ?$	$f_q \rightarrow ?$	$f_q \rightarrow ?$	$f_q \rightarrow 1/5 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$
	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = 2 f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/6 (w)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/5 (m)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)
	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U 2/5, 3/5, 4/5 (m)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
0,05	H (-)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (m)	H (w)	H (w)	H (h-m)	H (m-w)
	$f_q \rightarrow 1/6 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_e = f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/5 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/5 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$
	$f_p = f_a$		$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = 2 f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = f_a$	$f_p = 1/3 f_a$	$f_p = f_a$
	S 1/4 (m)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)	S 1/4 (h)	S (-)	S (-)	S (-)	S (-)
0,05	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)	U 3/4 (h)	U (-)	U (-)	U (-)	U (-)
	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (w)	H (m)	H (w)	H (w)	H (h-m)	H (w)
	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_e = f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow 1/4 f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_q \rightarrow f_a$	$f_e = 1/3 f_a$	$f_q \rightarrow 1/2 f_a$

Tab. 4.5: Phasendiagramm für das Frequenzverhalten von KAT III in Abhängigkeit von Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, mittlere CO-Eingangskonzentration 0,5 vol%, Legende s. Tab. 4.1

4.DIE GETRIEBENE REAKTION

man zusätzlich noch die CO-Konzentration auf 0,9 vol%, so geht die Häufigkeit der Entrainmentzustände für den Katalysator KAT II noch weiter zurück (ebenfalls 4 von 30 Meßpunkten, $\approx 13\%$, keine Tabelle), während bei KAT III keine weitere Abnahme mehr eintritt (keine Tabelle). Die Intensitätsverhältnisse in den Fourier-Spektren verändern sich für zunehmenden Palladiumgehalt ebenso, wie es für eine CO-Konzentrationserhöhung an KAT I beschrieben wurde, wenngleich auch in nicht so drastischem Ausmaß.

In Tab. 4.6 sind schließlich alle Phasendiagramme nach ihrer Entrainmenthäufigkeit bei variiertem mittlerer CO-Eingangskonzentration bzw. Metallbeladung zusammengefaßt. Insgesamt gesehen scheinen sowohl ein verminderter Palladiumgehalt des Katalysators wie auch ein reduziertes CO-Angebot die synchronisierende Wirkung von CO-Pulsen zu verstärken.

Mittlere CO-Eingangs- konzentration in [vol%]	Katalysatorcharge (Pd-Gehalt in [gew%])		
	KAT I (2,41)	KAT II (4,59)	KAT III (8,05)
0,5	ca. 71 %	ca. 33 %	ca. 13 %
0,9	ca. 48 %	ca. 13 %	ca. 13 %
1,3	ca. 24 %	-	-
1,9	kein Entrainment	-	-

Tab. 4.6: Häufigkeit der Entrainmentzustände in Abhängigkeit von der mittleren CO-Eingangskonzentration und der Metallbeladung der Katalysatoren

Die mit steigender mittlerer CO-Eingangskonzentration abnehmende Häufigkeit von Entrainmentzuständen ist vermutlich auf den zunehmend aperiodischen Charakter des autonomen Oszillators zurückzuführen; dieser zeigte für eine vermehrte CO-Zufuhr z.B. gerade eine ansteigende Korrelationsdimension und kompliziertere Fourier-Spektren. Im Lichte der Ergebnisse zu entkoppelten Katalysatorbereichen (Abschnitt 4.6) wird dies möglicherweise durch eine Desynchronisation innerhalb der Katalysatorschüttung verursacht, so daß bei einer Erhöhung der mittleren CO-Eingangskonzentration im Falle der getriebenen Reaktion der treibende Oszillator eine größere Anzahl lokaler Oszillatoren mit eventuell völlig unterschiedlichen Frequenzen synchronisieren mußte. Für eine gegebene Pulsamplitude könnte dann die Wechselwirkung der lokalen Oszillatoren untereinander verhaltensbestimmend werden, während die Pulsfunktion z.B. aufgrund teilweise "falscher" Frequenz nicht alle Bereiche mitreißen kann (s. Abschnitt 4.6: nicht jede Pulsfrequenz führt zu Entrainment der entkoppelten Bereiche).

Im Falle zunehmenden Pd-Gehaltes des Katalysators könnte eine relative

Verringerung der Pulsamplitude für die abnehmende Häufigkeit von Entrainmentzuständen verantwortlich sein. Obwohl für die Wechselwirkung der Katalysatorteilchen oder -bereiche untereinander nicht die Wärmeleitung, sondern die CO-Gasphasenkonzentration den eigentlichen Kopplungsterm bildet, begünstigt doch die über die periodisch variierte Reaktionsrate am Großteil der Teilchen gleichzeitig veränderte lokale Wärmeproduktion den synchronen Phasenübergang vieler Teilchen. Eine effektiv pro Teilchen erhöhte Amplitude der Wärmeproduktion sollte dann den gleichzeitigen Phasenübergang verschiedener Teilchen forcieren, da deren lokale Temperaturerhöhung während ansteigender Reaktionsrate innerhalb eines Pulses stärker sein sollte. Kann sich nun ein gegebener CO-Puls auf eine zunehmende Anzahl von Pd-Teilchen verteilen, so wird die Amplitude der lokalen Wärmeproduktion vermindert bzw. die pulsförmig freiwerdende Reaktionswärme stärker dissipiert. Auf diese Weise könnten u.U. weniger Teilchen gleichzeitig den Punkt des Pd-PdO-Phasenüberganges erreichen, so daß die Synchronisation zwischen Pulsfunktion und autonomen Oszillationen am Ende verschlechtert wird.

Im nachhinein betrachtet wäre bei den Entrainmentuntersuchungen eine Katalysatorcharge mit wesentlich geringerem Pd-Gehalt von Vorteil gewesen, da die Phasendiagramme sich für diesen Fall dem theoretisch vorhergesagten Verhalten eines getriebenen, autonom mit zwei Variablen beschreibbaren Oszillators (KAI 79, KEVREKIDIS 86-1) weiter annähern sollten und somit ein etwas weniger kompliziertes Antwortverhalten möglich wäre.

Einfluß des Pulsprofils

Die Mehrheit der Pulsexperimente in dieser Arbeit wurde unter Anlegung sinusförmiger Pulsprofile durchgeführt. Dabei sind folgende Beobachtungen hervorzuheben:

- die Umsatzeinbrüche erfolgen vorzugsweise bei dem stärksten Anstieg der CO-Pulskonzentration bzw. der CO₂-Produktion (also dem Punkte der stärksten Steigung der Sinusfunktion);
- in Abhängigkeit der Parameter Pulsamplitude und Pulsperiodendauer, die gerade die maximal mögliche Steigung bei sinusförmigen Pulsprofilen festlegen, gelingt die Einstellung von Entrainmentzuständen;
- die Dauer der Einbrüche im Vergleich zur Pulsperiodendauer bestimmt die Musterbildung.

Unter Beibehaltung des sinusförmigen Pulsprofils ist es nicht möglich, den Einfluß der Steigung der Pulsflanken auf die Synchronisation von treibender und getriebener Oszillation zu untersuchen, ohne gleichzeitig die Amplitude oder die Periodendauer der Pulse zu verändern, die ihrerseits ebenso das Systemverhalten beeinflussen.

Aus diesem Grunde wurden Vergleichsexperimente unter Anlegung eines dreiecks- oder sägezahnförmigen Pulsprofils unternommen, in denen bei konstanter Periodendauer und Amplitude der Pulse die Steigung der ansteigenden Pulsflanken variiert wurde. Im Gegenzug zu einer erhöhten Steigung der linear ansteigenden Pulsflanken wurde die Steigung der linear abfallenden Pulsflanken vermindert, um somit bei einer konstanten Periodendauer bzw. Amplitude der Pulse zu bleiben.

Als Ausgangspunkt dieser Experimente wurde eine Situation gewählt, in der an KAT II für eine mittlere CO-Eingangskonzentration von 0,5 vol%, ±0,1 vol% Amplitude und 60 s Periodendauer der sinusförmigen Pulse

gerade keine Synchronisation zwischen treibender und getriebener Oszillation beobachtet wurde. Die Abb.4.15.a zeigt einen Ausschnitt der Zeitserie der CO_2 -Produktion, die Abb. 4.15.b das korrespondierende Fourier-Spektrum in logarithmischer Darstellung der spektralen Dichte.

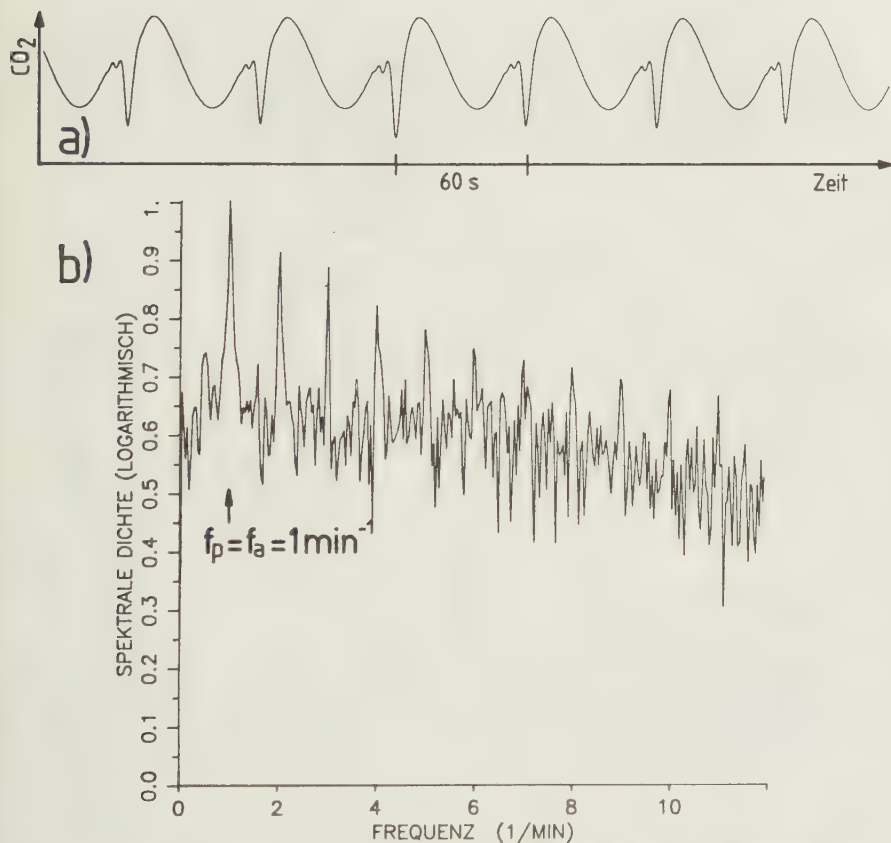


Abb. 4.15: a) CO_2 -Produktion während getriebener Oszillationen an KAT II, mittlere CO -Eingangskonzentration 0,5 vol%, Pulsamplitude ± 0.1 vol%, Pulsperiodendauer 60 s, sinusförmiges Pulsprofil, b) logarithmisches Fourier-Spektrum der obigen Zeitserie (f_p = Hauptfrequenz, f_a = Pulsfrequenz)

In Abb. 4.16 sind verschiedene Phasenportraits der CO_2 -Produktion zu erkennen (Zeitverzug zur Darstellung des Attraktors: 2 s). Die variierende Amplitude der Umsatzeinbrüche in Abb. 4.15.a zeigt sich deutlich anhand der großen Bandbreite der Trajektorienverläufe in Abb. 4.16.a: die Umsatzeinbrüche lösen sich zwar immer am annähernd gleichen Punkt im Phasenraum von der nicht ganz geschlossenen Ellipse der Sinusschwingungen ab, verfolgen dann aber unterschiedliche Wege, bis sie wieder in das Trajektorienbündel der Grundmodulation einmünden. Zudem erkennt man in den Abb. 4.15.a und 4.16.a noch kleine Extraeinbrüche pro Pulsperiode.

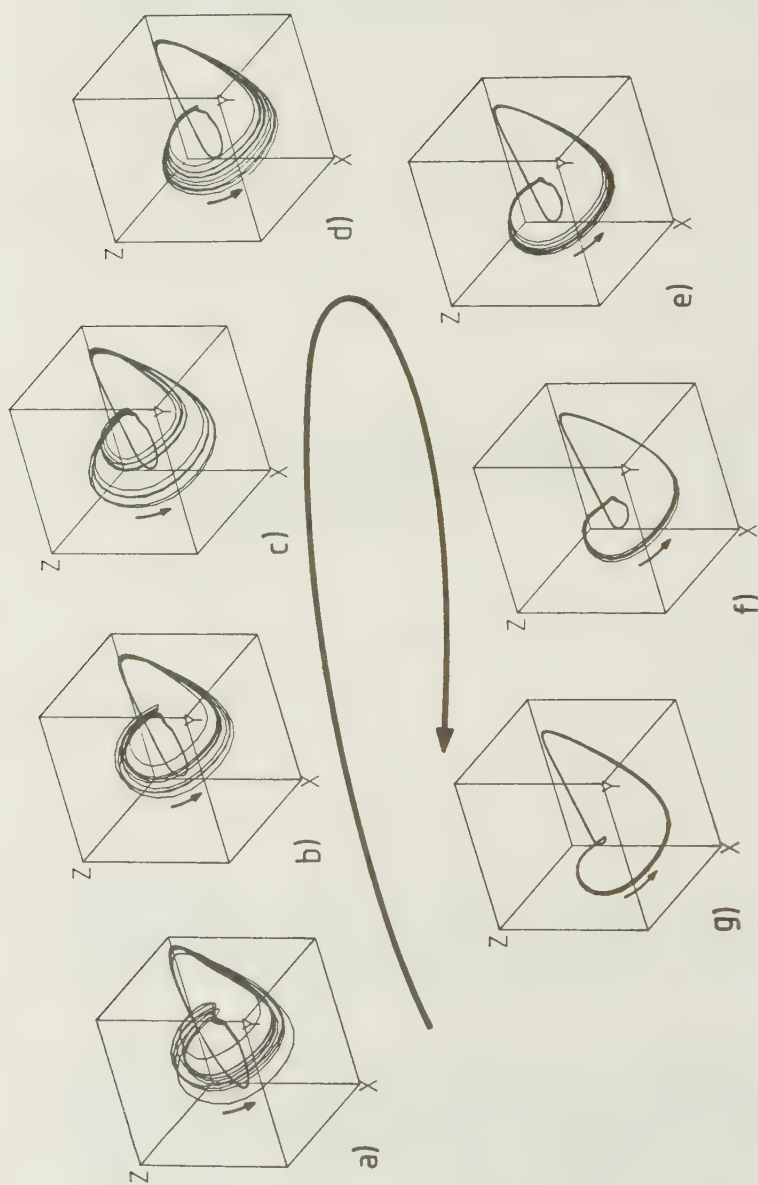


Abb. 4.16: Phasenraumdarstellungen der CO_2 -Zeitserien während getriebener Oszillationen an KAT II, Bedingungen s. Abb. 4.15, a) sinusförmiges Pulsprofil, b) - g) dreiecksförmiges Pulsprofil, Dauer des Anstiegs bzw. Absenkens der CO -Konzentration b) 30 s/30 s, c) 25 s/35 s, d) 20 s/40 s, e) 15 s/45 s, f) 10 s/ 50 s, g) 5 s/55 s

Das zugehörige Fourier-Spektrum (Abb. 4.15.b) zeigt, wie die herausragenden Frequenzpeaks an den Stellen $n \cdot f_p$ ($n=1,2,3,\dots$) bei einer Frequenz von 10 min^{-1} den Rauschpegel nur noch um etwa eine Größenordnung übertreffen.

Diese Gesamtbild wird für einen Wechsel zu einem symmetrischen Dreieckspulsprofil (30 s Anstieg bzw. 30 s Absenken der CO -Konzentration, Amplitude bleibt bei $\pm 0,1 \text{ vol\%}$) nicht wesentlich verändert; die Grundmodulation nimmt zwar einen nunmehr ebenfalls dreiecksförmigen Verlauf an, doch die Umsatzeintrüche bleiben davon unbeeinflusst. Das entsprechende Phasenportrait ist in Abb. 4.16.b zu sehen.

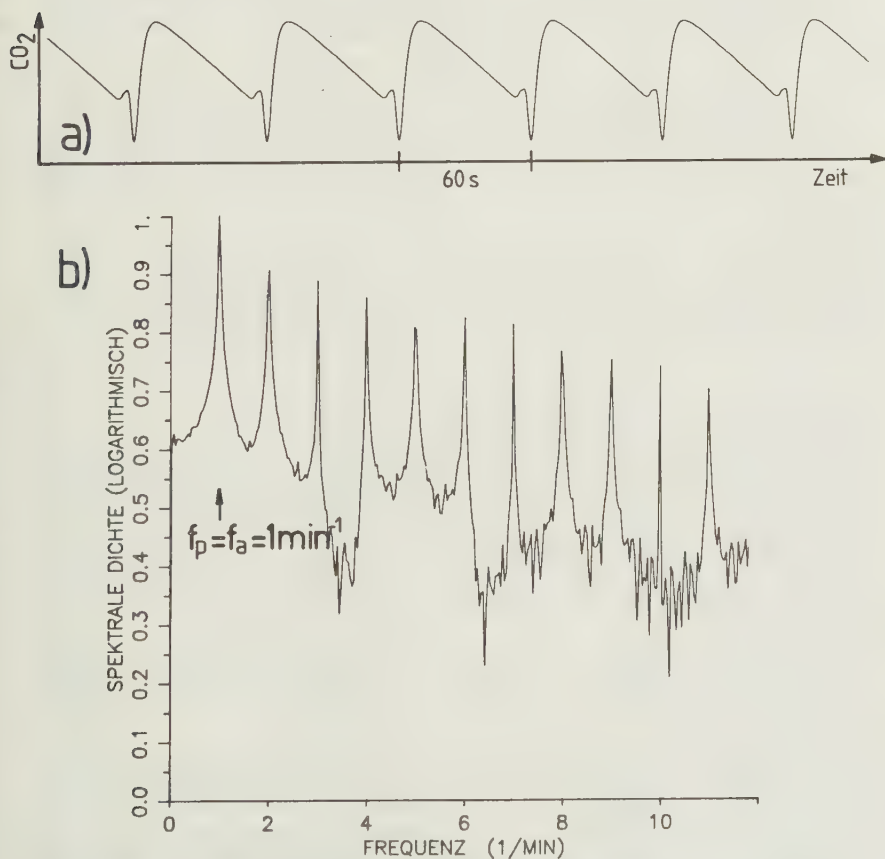


Abb. 4.17: a) CO_2 -Produktion während getriebener Oszillationen an KAT II, mittlere CO -Eingangskonzentration 0,5 vol%, Pulsamplitude $\pm 0,1 \text{ vol\%}$, Pulsperiodendauer 60 s, dreiecksförmiges Pulsprofil mit 5 s Anstieg und 55 s Absenken der CO -Konzentration, b) logarithmisches Fourier-Spektrum der obigen Zeitserie (f_p = Hauptfrequenz, f_a = Pulsfrequenz)

Für eine Forcierung des Konzentrationsanstiegs innerhalb der Pulse (25 s Anstieg, 35 s Absenken) nehmen die Trajektorien in Abb. 4.16.c zunächst sogar eine größere Bandbreite ein, allerdings unter Aufteilung in zwei Bänder, die eine angenäherte "Periode-Zwei" der Oszillationen anzeigen (alternierend größere und kleinere Umsatzeinbrüche). Bei weiterhin erhöhter Steigung der Konzentrationsanstiege in den CO-Pulsen erkennt man dann eine stark abnehmende Bandbreite der den Umsatzeinbrüchen entsprechenden Trajektorienabschnitte (Abb. 4.16.d-g), d.h. die Einbrüche weisen schließlich eine konstante Amplitude und "Phase-locking" im Vergleich zur treibenden Funktion auf. Die in Abschnitt 4.5 bereits angeführte nicht konstante Phasendifferenz zwischen den Minima der Grundmodulation und den Anfangspunkten der Umsatzeinbrüche für zunehmend asymmetrisches Pulsprofil wird in den Phasenraumdarstellungen anhand der Verschiebung des Einbruchsstartpunktes in Richtung des Phasenraumursprungs (Abb. 4.16.b-g) sehr schön deutlich.

Der Abb. 4.16.g ist ebenfalls zu entnehmen, daß die vorher immer vorhandenen Extraeinbrüche pro Pulsperiode verschwunden sind. Die Abb. 4.17.a zeigt dazu den entsprechenden Zeitserienausschnitt der CO₂-Produktion und die Abb. 4.17.b das zugehörige Fourier-Spektrum, in dem der Rauschanteil nunmehr um etwa drei Größenordnungen von den bei höheren Frequenzen auftretenden harmonischen Frequenzpeaks übertroffen wird.

Insgesamt wird die synchronisierende Wirkung einer zunehmend steilen Anstiegsflanke der CO-Pulse deutlich, die am Ende vollständiges Entrainment bewerkstelligt. Dieses Ergebnis konnte unter vergleichbaren Bedingungen sowohl an KAT I wie auch an KAT III bestätigt werden.

Untersuchung der Autokorrelation

Die Bestimmung der Autokorrelationskoeffizienten r_k als Funktion der Verschiebungszeit k wurde zunächst für getriebene oszillierende Zustände bei geringen mittleren CO-Eingangskonzentrationen durchgeführt. Dabei wurden für den Katalysator KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration zwei typische Systemzustände herausgegriffen; zum einen war dies ein Entrainmentzustand bei 15 s Pulsperiode und $\pm 0,075$ vol% CO-Pulsamplitude, zum anderen ein quasiperiodischer Zustand bei ebenfalls 15 s Pulsperiode, jedoch $\pm 0,05$ vol% CO-Pulsamplitude (vgl. Tab. 4.4).

Die Abb. 4.18.a bzw. b zeigen die erhaltenen Korrelogramme $r_k=f(k)$. Sowohl für Entrainment wie auch für Quasiperiodizität fällt im Vergleich zum autonom oszillierenden System (s. Abschnitt 3.5) der wesentlich langsamere mittlere Korrelationsverlust auf.

In Abb. 4.19 ist entsprechend zu Abb. 3.8 in halblogarithmischer Darstellung die mittlere Abnahme der Korrelation als Funktion der Verschiebung k aufgetragen. Für Entrainment folgt das getriebene System dabei in guter Näherung einem einfachen exponentiellen Zerfall der Korrelation, wobei die Halbwertszeit für den Informationsverlust bei größenordnungsmäßig 800 bis 1000 s anzusetzen ist. Für quasiperiodisches Verhalten liegt die Halbwertszeit des Informationszerfalls für große Verschiebungszeiten ebenfalls bei 800 bis 1000 s. Dieser langsame Informationsverlust für das getriebene System bei Entrainment (und für große Verschiebungen auch bei Quasiperiodizität) ist eine Folge der ständigen Informationszufuhr durch die extern vorgegebenen Pulse: die Grundmodulation der CO₂-Produktion geht stark in die Autokorrelations-

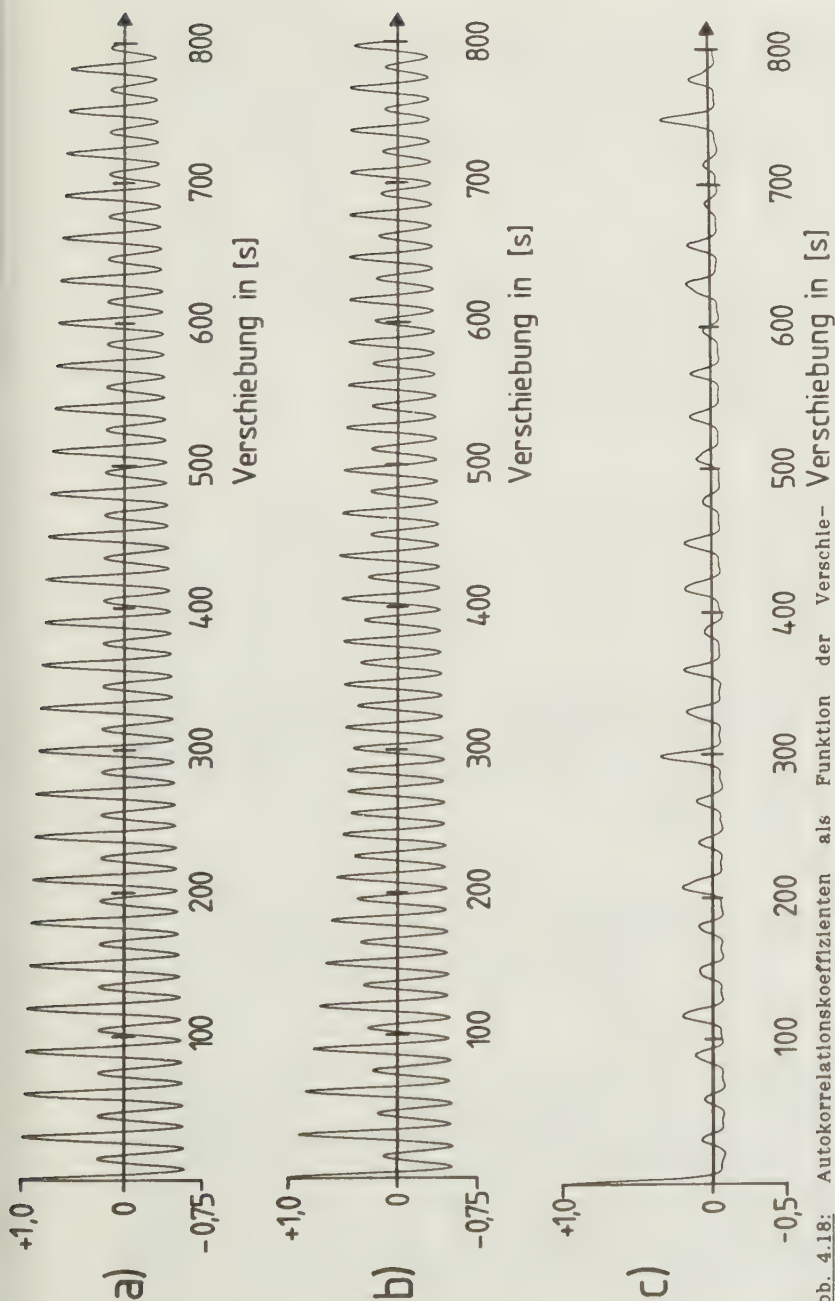


Abb. 4.18: Autokorrelationskoeffizienten als Funktion der Verschiebungszzeit für getriebene Oszillationen, a) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude, Entrainment, b) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,05$ vol% Pulsamplitude, quasiperiodischer Zustand, c) KAT I bei 1,9 vol% CO-Konzentration, 30 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude, chaotischer Zustand

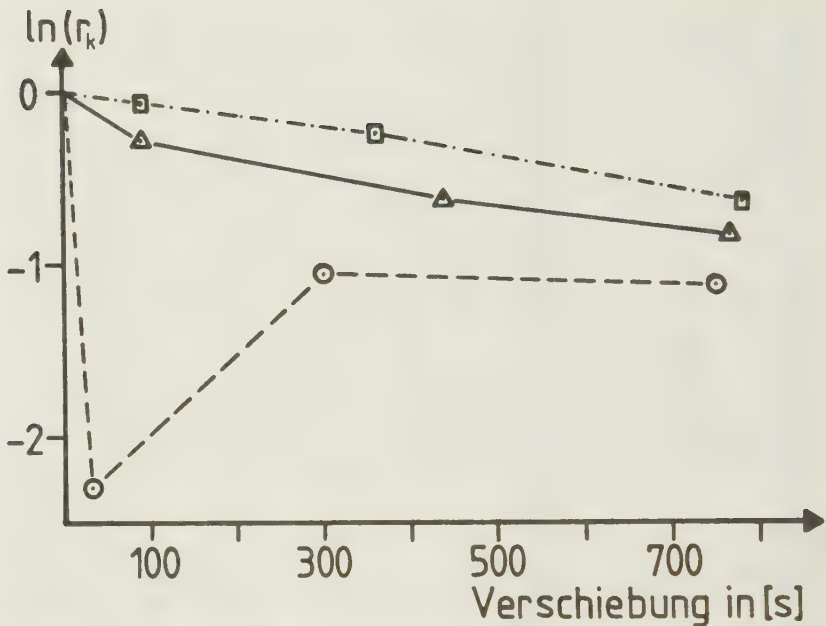


Abb. 4.19: Halblogarithmische Darstellung der mittleren Abnahme der Korrelation als Funktion der Verschiebungszeit, (◻) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude, (Δ) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,05$ vol% Pulsamplitude, (○) KAT I bei 1,9 vol% CO-Konzentration, 30 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude

berechnung mit ein. Der Korrelationszerfall im Anfangsbereich der Korrelogramme der quasiperiodischen Oszillationen geht dabei zwar etwas schneller vonstatten, ist jedoch mit seiner Halbwertszeit von etwa 225 s immer noch um eine Größenordnung langsamer als bei den autonomen Oszillationen. In beiden Fällen ist also die synchronisierende Wirkung der CO-Pulse deutlich nachweisbar.

Nimmt man hingegen einen Systemzustand, in dem der erhöhte Rauschanteil im Fourier-Spektrum der CO₂-Zeitserie auf einen schwach chaotischen Charakter der Oszillationen schließen läßt (KAT I bei 1,9 vol% CO-Konzentration, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude und 30 s Pulsperiodendauer, s. Abb. 4.14.b), so zeigt das Korrelogramm in Abb. 4.18.c einen wesentlich schnelleren Informationsverlust an. Die mittlere Abnahme der Korrelation ist in ihrer Geschwindigkeit mit derjenigen bei autonomen Oszillationen vergleichbar; man beobachtet ebenfalls eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit (Halbwertszeit etwa 10 s) und für größere Verschiebungszeiten einen verlangsamt Informationszerfall (Halbwertszeit etwa 1000 s, vgl. Abb. 4.19). Infolge der stark schwankenden Amplitude der Umsatzeinbrüche streuen auch die r_k -Werte im Korrelogramm sehr stark.

Dennoch läßt sich auch hier ganz entsprechend zum Ergebnis der Frequenzanalysen feststellen, daß der autonome Oszillator sich für erhöhte CO-Konzentration gegenüber der treibenden Schwingung stärker durchsetzt. Der schnelle Informationszerfall im Anfangsbereich des entsprechenden Korrelogramms unterstützt die Annahme, daß es sich dabei um zumindest schwach chaotische Oszillationen handelt. Quasiperiodische Oszillationen zeichnen sich dagegen durch einen langsameren Informationsverlust aus.

Korrelationsdimension

Infolge der immer sehr stark ausgeprägten sinusförmigen Grundmodulation der getriebenen Oszillationen stößt die Ermittlung von Ljapunov-Exponenten auf Schwierigkeiten. Der periodische Anteil der Antwortoszillationen führt zu sehr großen negativen Zwischensummen bei der Berechnung der Ljapunov-Exponenten, so daß es insgesamt zu Konvergenzproblemen kommt. Bei Entrainmentzuständen wird die Berechnung von Ljapunov-Exponenten ohnehin gegenstandslos. Aus diesen Gründen wurden zur weiteren Charakterisierung der Responsozillationen nur noch die Korrelationsintegrale herangezogen.

In Abb. 4.20 ist das Korrelationsintegral für drei verschiedene Systemzustände eingetragen. Es wurden dieselben Zustände wie bei der Untersuchung der Autokorrelation ausgewählt, so daß ein direkter Vergleich mit den Abb. 4.18 und 4.19 möglich ist.

Es stellt sich heraus, daß die Steigung m des linearen Abschnitts der Korrelationsintegrale analog der abnehmenden Geschwindigkeit des Informationszerfalls in den Autokorrelogrammen verringert wird. Für die getriebenen Oszillationen an KAT I bei 1,9 vol% CO-Konzentration ergibt sich die Steigung m zu etwa 1,3, für die quasiperiodischen Oszillationen an KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration liegt m bei etwa 1,2 und im Falle von Entrainment an KAT II bei ebenfalls 0,5 vol% CO-Konzentration nähert sich die Steigung mit $m \approx 1,1$ noch weiter der für reine Sinusschwingungen ermittelten Steigung von $m = 1$ an.

An dieser Stelle wird deutlich, daß die getriebenen Oszillationen keine bloße Überlagerung der treibenden Schwingung mit den autonomen Oszillationen darstellen; in jenem Falle sollten sich die Korrelationsdimensionen additiv verhalten, d.h. die Korrelationsdimension des getriebenen Systems müßte sich dann aus der für den autonomen Zustand gemessenen Dimension und der für periodische Funktionen festgestellten Dimension von eins zusammensetzen. Dies ist nicht der Fall, da die beobachteten Korrelationsdimensionen dafür zu niedrig liegen.

Die Korrelationsdimension beschreibt auch hier die Dimension entlang des Flusses auf dem Attraktor des getriebenen Systems (vgl. Abschnitt 3.5), so daß die relativ niedrigen Werte für die Korrelationsdimension verständlich werden. Daneben kann aber auch ein starker Einfluß der Grundmodulation auf das Korrelationsintegral vermutet werden, der eine Annäherung an periodisches Verhalten der Responsozillationen vortäuscht, obwohl die Umsatzeinbrüche keineswegs periodisch auftreten.

Insgesamt zeigt sich jedoch die zunehmende Synchronisation zwischen treibender und getriebener Oszillation an der sich verringern den Steigung m der linearen Abschnitte der Korrelationsintegrale.

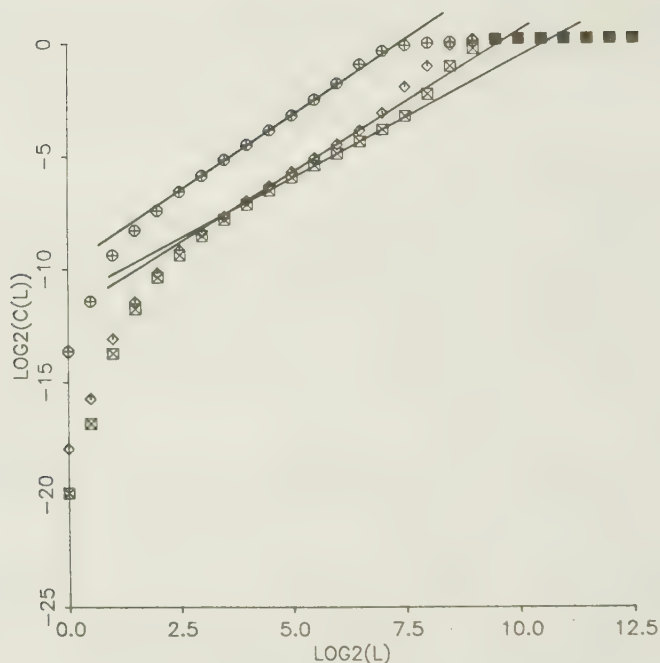


Abb. 4.20: Doppelt-logarithmische Darstellung des Korrelationsintegrals $C(l)$ als Funktion der Längenintervalle l , Einbettungsdimension $d = 6$, Zeitverzug $\tau = 2$ s, (⊗) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude, (⊕) KAT II bei 0,5 vol% CO-Konzentration, 15 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,05$ vol% Pulsamplitude, (⊗) KAT I bei 1,9 vol% CO-Konzentration, 30 s Pulsperiodendauer, $\pm 0,075$ vol% Pulsamplitude

5. DISKUSSION

Das Interesse am oszillatorischen Verhalten der Kohlenmonoxid-Oxidation an Edelmetallkatalysatoren hat in den letzten knapp zwei Jahrzehnten beträchtlich zugenommen. Dabei konnte schon früh gezeigt werden, daß es sich bei den beobachteten Phänomenen um kinetisch oder thermisch bedingte Instabilitäten handelt (BEUSCH 72, WICKE 74).

Inzwischen liegt eine Vielzahl an Untersuchungen vor, die sich insbesondere mit dem Verhalten der CO-Oxidation an Platin- und Palladiumkatalysatoren befassen. Trotz aller Anstrengungen ist es dabei bisher nicht gelungen, einen einheitlichen Modellansatz zur Erklärung des oszillatorischen Verhaltens zu entwickeln. Dabei bestehen sowohl Unterschiede bezüglich der Mikrokinetik (etwa einem lokal wirksamen Oszillationsmechanismus) als auch der für makroskopisch sichtbare Oszillationen notwendigen Synchronisationsmechanismen.

Im folgenden Abschnitt seien deshalb die verschiedenen Modellvorstellungen kurz skizziert, bevor im weiteren Verlauf der Diskussion auf die eigenen mechanistischen Vorstellungen im Hinblick auf das Antreiben der autonom oszillierenden Reaktion eingegangen wird.

5.1 BESTEHENDE MODELLVORSTELLUNGEN ANDERER ARBEITSGRUPPEN ZUR OSZILLIERENDEN KOHLENMONOXID-OXIDATION

In dem Bestreben, ein möglichst gut charakterisierbares Reaktionssystem als Ausgangspunkt für Untersuchungen zum Oszillationsmechanismus der CO-Oxidation zu verwenden, wurden vielfach reaktionskinetische Experimente an Platin- und Palladiumeinkristallen mit definierten Oberflächen unter isothermen Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff immer gemäß des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus' abläuft, d.h. CO und O₂ müssen zur Abreaktion erst auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden (CONRAD 78).

Mittels LEED (low energy electron diffraction), Auger-Elektronen-Spektroskopie und Messungen der Elektronenaustrittsarbeit an Pt(100)-Oberflächen konnte gezeigt werden, daß die Oszillationen der Reaktionsrate mit Phasenübergängen der Katalysatoroberfläche korreliert sind (IMBIHL 86). Die Oberflächenstruktur wechselt dabei je nach Bedeckung mit Kohlenmonoxid und dissoziiertem Sauerstoff zwischen einer quadratischen (1x1)-c(2x2) bzw. einer hexagonalen Anordnung, wobei aus deren unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften auch eine unterschiedliche katalytische Aktivität resultiert. Neben diesen mit der Zeit wechselnden Oberflächenphasen konnte ebenfalls eine räumliche Strukturbildung beobachtet werden, nämlich die wellenförmig erfolgende Ausbreitung der Strukturumwandlung über die Katalysatoroberfläche. Diese auf Oberflächendiffusion des Kohlenmonoxids zurückgeführten "Triggerwellen" wurden erfolgreich zur Erklärung der für makroskopisch sichtbare Oszillationen notwendigen Kopplung benachbarter Bereiche der Katalysatoroberfläche herangezogen (MÖLLER 86).

Desweiteren wurde am gleichen System festgestellt, daß eine periodische Beeinflussung der Reaktion über eine Modulation der Temperatur bzw. des Sauerstoffpartialdrucks die bei autonomen Oszillationen noch von zufälligen Punkten der Oberfläche ausgehenden Reaktionswellen synchronisiert,

und somit das Gesamtverhalten von aperiodischen zu periodischen Oszillationen (Entrainment) überwechselt (SCHWANKNER 85,87).

Die Übertragung dieser im UHV unter isothermen Bedingungen an Einkristallen gewonnenen Erkenntnisse auf katalytische Reaktionen bei Normaldruck und an Metalldispersionen gestaltet sich indessen schwierig. Allein die in vielen experimentellen Untersuchungen angenommene Isothermizität z.B. einer Katalysatorschüttung während der Reaktion scheint grundsätzlich fragwürdig, da die von vornherein gegebene heterogene Struktur und daraus folgende lokale Unterschiede im Reaktionsverhalten bzw. der Wärmeproduktion dabei unberücksichtigt bleiben.

Verschiedene Arbeitsgruppen konnten in diesem Zusammenhang zeigen, daß ein Katalysator nicht unbedingt mit einer homogenen Aktivitätsverteilung aufwarten muß, sondern daß gleichzeitig Bereiche hoher Reaktivität ("hot spots") als auch solche minderer Reaktivität auf einer Katalysatoroberfläche existieren können. Anhand von IR-Thermogrammen der Katalysatoroberfläche bei der H_2 -Oxidation an Platinfolien wiesen Brown et al. (BROWN 85) nach, daß Reaktionswellen sich auch unter atmosphärischen Drücken auf einer Katalysatoroberfläche ausbreiten können. Unabhängig davon gelang es Kaul und Wolf (KAUL 85-1,-2), mittels FTIR-Spektroskopie an ausgewählten Oberflächenbereichen auch bei der CO-Oxidation an Pd- und Pt-Trägerkatalysatoren inhomogene Aktivitätsverteilungen während der Reaktion zu beobachten, wobei den inaktiven Bereichen ein hoher CO-Bedeckungsgrad zugeordnet werden konnte. Diese Experimente zeigten ebenfalls, daß während autonomer Oszillationen der CO-Oxidation an einem Pd/SiO₂-Katalysator räumlich fortschreitende Bereiche unterschiedlicher CO-Bedeckung (CO-Wellen) und Oberflächentemperatur auftraten. Die Bildung aperiodischer Oszillationsmuster wird von Kaul und Wolf auf die räumlich nicht gleichförmige Reaktionsrate bzw. die diffusionsbedingte Kopplung unterschiedlich aktiver Bereiche zurückgeführt.

Im Gegensatz dazu wird von der Arbeitsgruppe Wicke die Ansicht vertreten, daß die durch die oszillierende Reaktionsrate bedingten kleinen Temperaturschwankungen des Katalysators genügen, um eine vollständige Synchronisation zu bewirken (BÖCKER 85). Als eigentlicher Oszillationsmechanismus an Pt- und Pd-Katalysatoren wird ein Phasenübergang von Adsorbatschichten vermutet, bei dem sich zunächst größere Inseln hoher CO-Bedeckung ausbilden sollen, die ab einem kritischen Punkt eine Kompression der adsorbierten Sauerstoffatome zu einer Phase mit erhöhter Reaktivität bewirken. Danach soll dann eine vermehrte Abreaktion der CO-Moleküle bzw. der CO-Inseln erfolgen, woraufhin der Oszillationszyklus von neuem beginnen könnte (BÖCKER 84,85). Aperiodische Umsatzschwankungen werden von derselben Arbeitsgruppe an anderer Stelle (ONKEN 86,87, WICKE 86) durch Verstärkungseffekte in der Nähe eines Bifurkationspunktes zwischen mono- und bistabilem Verhalten der Reaktion erklärt, wobei in einer eher axial als radial zum Gasstrom ausgedehnten Katalysatorschicht zum Reaktorausgang hin wandernde Reaktionsfronten beobachtet wurden.

Burrows et al. (BURROWS 85,87, COLLINS 87) vermuten bei Oszillationen der CO-Oxidation an einer Platinfolie eine Cokeablagerung als treibenden Mechanismus. Die beobachteten Oszillationen hatten sehr lange Schwingungsdauern von bis zu einer Stunde, während sie bei den zuvor beschriebenen Experimenten im Bereich weniger Minuten zu finden waren. Die Ergebnisse basieren auf in-situ IR-spektroskopischen Messungen bei Normaldruck sowie Auger-Spektroskopie unter UHV-Bedingungen. Demzufolge soll eine Desaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen

während hoher Reaktionsraten der Oxidation von CO erfolgen, die ab einer kritischen Konzentration der aktiven Zentren einen Übergang zu einem Zustand geringer Reaktivität herbeiführt. Durch einen hohen CO-Bedeckungsgrad kommt es den Autoren zufolge zu keinen weiteren C-Ablagerungen, sondern nur noch zur Abreaktion adsorbierten Kohlenmonoxids mit adsorbiertem und aus der Gasphase nachgeliefertem Sauerstoff. Ab einer kritischen Konzentration der aktiven Zentren erfolgt dann ein Zünden der Reaktion. Das beobachtete Überschwingen der Reaktionsrate beim Zündvorgang wird nicht mit dem Abbrennen einer adsorbierten CO-Schicht ("monolayer"), sondern mit annähernd gleichen Bedeckungsgraden von CO und O in Verbindung gebracht, die eine sehr hohe Reaktionsrate ermöglichen (Reaktionsrate proportional $[CO] \cdot [O]$). Dabei soll die dadurch ausgelöste vermehrte Wärmeproduktion zum synchronisierten Verhalten der Katalysatoroberfläche führen.

Die Annahme eines im Vergleich zur Reaktionsrate langsamen Mechanismus' für eine Oberflächeninaktivierung liegt auch den Modellvorstellungen zugrunde, die einen Phasenübergang des katalytisch aktiven Metalls zu einem aufgrund seiner anderen Adsorptionseigenschaften katalytisch inaktiven Metalloxyd zur Diskussion stellen. Derartige Vorstellungen wurden schon früh entwickelt (WAGNER 70), wenngleich auch noch nicht im Zusammenhang mit oszillatorischen Zuständen einer Reaktion. Die Verbindung zu multistabilem und oszillatorischem Verhalten wurde erst später hergestellt (RIEKERT 81). Dabei wurde die Möglichkeit eines adsorbatinduzierten Phasenübergangs als Oszillationsursache für den Fall in Betracht gezogen, in dem keine der beiden unter Reaktionsbedingungen thermodynamisch erlaubten Phasen eines Katalysators (Metall und Metalloxyd) kinetisch stabil ist.

Ungefähr in die gleiche Zeit fallen experimentelle und theoretische Untersuchungen von Turner et al. (TURNER 81-1,-2, SALES 82) zum oszillatorischen Verhalten der CO-Oxidation an Platin-, Palladium- und Iridiumdrähten, bei denen ebenfalls ein Oxidations-/Reduktionsmechanismus des Metalls als zugrundeliegende Instabilität angenommen wurde. Die Desaktivierung oder Blockierung von Oberflächenplätzen wird der Bildung einer oberflächennahen Oxidspezies zugeschrieben. Dieselbe Gruppe von Autoren führte auch begleitende Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation und Reduktion von Pt-, Pd- und Ir-Pulvern durch (SALES 81, TURNER 84). Sie konnten dabei zeigen, daß sich die experimentell bestimmten Raten der Metalloxyd-Reduktion durch CO sehr gut mit den bei der Modellbildung angenommenen deckten. Die Bildungsgeschwindigkeit des Metalloxyds ist dagegen unter den Bedingungen einer nicht gleichzeitig ablaufenden CO-Oxidation um etwa eine Größenordnung zu klein, wobei jedoch die Einbeziehung von Oberflächenunregelmäßigkeiten des Katalysators und auf der Oberfläche abgeschiedenen Si-Verunreinigungen real höhere Geschwindigkeiten vermuten läßt.

Bennett et al. (BENNETT 87) stellen in diesem Zusammenhang fest, daß die Oxidbildungsrate struktursensitiv ist. Hoch disperses Platin auf einem SiO_2 -Träger zeigt deshalb schon bei Temperaturen unter 200 °C Anzeichen für die Bildung eines "Subsurface-Oxids", d.h. die Diffusion des adsorbierten Sauerstoffs in die obersten Atomlagen der Metallkristallite.

Yeates et al. (YEATES 85) führten experimentelle Untersuchungen zur oszillierenden CO-Oxidation an Platin-Einkristallen bei geringen Drücken (10^{-4} Torr) und unter Atmosphärendruck durch und kommen zu dem Schluß, daß unterschiedliche Oszillationsmechanismen wirksam werden. Sie schlie-

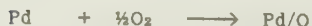
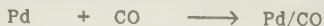
ßen dies u.a. daraus, daß die Einkristall-Oberflächenorientierungen (111), (100) und (13,1,1) bei höheren Drücken allesamt oszillatorisches Verhalten ermöglichten, obwohl die (111)-Oberfläche nicht wie die (100)-Fläche dem von der Arbeitsgruppe Ertl vorgeschlagenen Oberflächen-Rekonstruktionsmechanismus folgen kann (unter UHV-Bedingungen werden an (111)-Kristallen keine Oszillationen beobachtet). Die Autoren unterstützen die Annahme eines zyklischen Oxidations-/Reduktionsmechanismus der Platinoberfläche unter höheren Drücken und vermuten einen oszillationsförderlichen Einfluß von Si-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Diese Verunreinigungen könnten entweder die Bildung von Platin-oxid beschleunigen oder den Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche erhöhen.

Auch Lindstrom und Tsotsis (LINDSTROM 85,86-1,-2) schließen einen gleichermaßen unter UHV- und Normaldruckbedingungen wirksamen Oszillationsmechanismus aus. Sie folgern dies aus ihren Experimenten an einem Pt/Al₂O₃-Trägerkatalysator bei mittleren Drücken (1-10 Torr) und bei Normaldruck. Die Autoren konnten unter ihren experimentellen Bedingungen während oszillatorischen Verhaltens der Reaktionsrate keinerlei raumzeitliche Oszillationen (sich ausbreitende Wellen) beobachten und bezweifeln daher einen Oberflächen-Rekonstruktionsmechanismus mit sich über die Katalysatoroberfläche ausbreitenden "Triggerwellen". Für die von anderen Autoren dennoch beobachteten raum-zeitlichen Oszillationen führen sie als mögliche Ursachen die Existenz von makroskopischen Bereichen nicht gleichförmiger Reaktivität oder physikalischer Eigenschaften des Katalysators (Wärmeleitfähigkeit etc.) bzw. mangelnde Reaktandennachfuhr oder extern verursachte Temperaturgradienten an. Als Oszillationsursache nehmen Lindstrom und Tsotsis ebenfalls die Bildung und die Reduktion von Platinoxid an, da sie in ihren Experimenten synchrone Oszillationen von Umsatz und der einer Pt-Oxidspezies und darauf adsorbiertem CO zugeordneten IR-Adsorptionsbande feststellten.

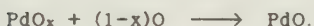
5.2 MODELLVORSTELLUNGEN DER EIGENEN ARBEITSGRUPPE ZUR CO-OXIDATION AN EINEM PALLADIUMKATALYSATOR

Die auf den Untersuchungen von K. Möller (MÖLLER 84, JAEGER 85-1,-2, 86-1) beruhenden Modellvorstellungen der eigenen Arbeitsgruppe beinhalten im wesentlichen die Annahme eines Oxidations-/Reduktionszyklus einzelner Katalysatorteilchen, wobei über Konzentrationswellen ein synchronisiertes Verhalten vieler Katalysatorteilchen erzielt werden soll. Obwohl in dieser Arbeit schon mehrfach angesprochen, soll der gesamte Modellansatz hier noch einmal im Zusammenhang präsentiert werden (s. dazu JAEGER 86-1).

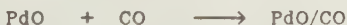
Ausgangspunkt ist die molekular erfolgende Adsorption von Kohlenmonoxid bzw. die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf der aktiven, d.h. im metallischen Zustand vorliegenden Phase des Katalysators. Die adsorbierten Reaktanden können dann gemäß eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus' abreagieren und bilden sofort desorbierendes Kohlendioxid:



Bei Untersuchungen an Pd-Einkristallen unter UHV-Bedingungen (CONRAD 78) wurde festgestellt, daß die Desorption von CO_2 sofort nach dessen Bildung erfolgt und im Vergleich zur Energie der Adsorption und Reaktion von CO und O_2 nur mit einer geringen Desorptionsenergie verbunden ist. In einem Zustand sehr hohen Umsatzes bzw. hoher Wärmeproduktion dieser exothermen Reaktion und der im Vergleich zum Metall recht geringen Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorträgers (Pd: 73 W/mK; Alumosilikate etwa 2 W/mK) kann es zu lokalen Überhitzungen der Palladiumteilchen kommen. Die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase ist dabei vernachlässigbar klein (Luft, N_2 , O_2 , CO , CO_2 bei 200 °C: 0,03 W/mK). Lokal hohe Temperaturen und ein geringer CO -Bedeckungsgrad bei hohen Reaktionsraten ermöglichen die zumindest oberflächliche Oxidation der Palladiumpartikel zu einer katalytisch inaktiven Palladiumoxidspezies. Eine hohe Dispersivität des Palladiums (kleine Pd-Teilchen) fördert die Oxidation des Palladiums, so daß u.U. sogar eine Durchoxidation des Pd-Bulks auftreten kann:



Die Palladiumoxidphase ist katalytisch inaktiv, da sie für Sauerstoff aus der Gasphase praktisch keine Adsorptionsmöglichkeit bietet. In der Folge eines solchen Phasenübergangs fällt daher die Reaktionsrate und damit auch die lokale Temperatur ab. CO -Moleküle können weiterhin adsorbiert werden, so daß es zu einem hohen CO -Bedeckungsgrad kommt. Insgesamt führt dies zu einer Reduktion des Palladiumoxids und damit zur Rückkehr zum Ausgangspunkt:



Dieser Reaktionszyklus ist für ein Palladiumteilchen denkbar. Zur Beobachtung makroskopischer Oszillationsmuster ist zusätzlich ein Synchronisationsmechanismus notwendig, da sich ansonsten lokal oszillatorisches Verhalten insgesamt herausmitteln würde.

Da sich keinerlei Unterschiede im Verhalten der oszillierenden Reaktion für besser oder schlechter wärmeleitende Unterlagen (Silberteller oder Glasfritte) zeigten, scheint die Annahme einer rein thermisch bedingten Synchronisation nicht zuzutreffen. Außer der Wärmeleitung kommen auch Massetransportprozesse als Synchronisationsmechanismus in Frage. Demzufolge sind die Katalysatorteilchen mittels diffusionsbedingtem Konzentrationsausgleich über die Gasphase, etwa durch Konzentrationswellen, gekoppelt.

Eine Konzentrationswelle könnte durch den Phasenübergang eines beliebigen Katalysatorteilchens ausgelöst werden, indem der durch die behinderte Abreaktion entstehende lokale CO -Überschuß zu Konzentrationsgradienten auf molekularer Ebene führt. Die dadurch geförderte Diffusion der CO -Moleküle zu bislang noch aktiven Katalysatorteilchen in der Umgebung des ausgefallenen ermöglicht eine Erhöhung von deren Reaktionsraten, so daß auch diese Teilchen den Umschlag zur inaktiven Phase vollziehen können. In ungefähr gleicher Reihenfolge wie die Oxidation der Pd-Teilchen erfolgt dann die Reduktion der inaktiven Teilchen, wie sie für ein einzelnes beschrieben wurde.

Die Aussendung solcher Konzentrationswellen kann von beliebig verteilten und auch mehreren Zentren ausgehen, die sich infolge statistischer Unterschiede in Form und Größe der Teilchen (Oberflächendefekte und hohe Dispersion begünstigen die Oxidation von Pd) leichter als andere oxidieren lassen. Deshalb ist eine strenge Synchronisation aller Teilchen nicht zu erwarten; die Ausbildung nicht-periodischer Schwingungsmuster während autonomer Oszillationen ist dann als Folge des nicht vollständig korrelierten Verhaltens bzw. der räumlichen Verteilung der Katalysatorpartikel oder -bereiche zu verstehen (s. auch PLATH 88). Hier setzt nun die vorliegende Untersuchung des Einflusses einer pulsartigen Reaktandenzufuhr als Simulation von Konzentrationswellen an.

5.3 EIGENE MODELLVORSTELLUNGEN ZUR GETRIEBEN OZILLIERENDEN OXIDATION VON KOHLENMONOXID

Zunächst seien die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal kurz zusammengefaßt. Sowohl die autonom wie auch die getriebenen oszillierende CO-Oxidation zeigen die für eine bestimmte Katalysatorvorbehandlung (oxidierende Bedingungen) charakteristischen kurzfristigen Umsatzeinbrüche. Diese Umsatzoszillationen erfolgen beim autonomen System typischerweise aperiodisch, obwohl für geringere CO-Eingangskonzentrationen eine Annäherung an periodisches Verhalten beobachtet wird. In Abhängigkeit von den Betriebsparametern können diese Umsatzeinbrüche durch periodische Variation der CO-Eingangskonzentration getaktet werden. Für eher geringe mittlere CO-Konzentrationen gelingt es häufig, strikt periodisches Verhalten der getriebenen Umsatzoszillationen zu erzielen (Entrainment).

Die Umsatzeinbrüche gehen von einer Grundmodulation der CO₂-Produktion aus, die in ihrem Charakter vollständig der angelegten Pulsfunktion entspricht und ihr nahezu verzögerungsfrei folgt. Die kurzfristigen Umsatzeinbrüche treten vorzugsweise bei dem stärksten Anstieg der CO₂-Produktion (bzw. der CO-Pulse) auf, wobei sich diese Tatsache durch Anlegen asymmetrischer Pulsprofile zur leichteren Erzielung von Entrainment ausnutzen läßt.

Thermisch und vor allem hinsichtlich des Massetransports entkoppelte Schüttungsbereiche lassen sich durch externe CO-Pulse innerhalb begrenzter Bereiche der treibenden Frequenz im Vergleich zur jeweils autonom herausgebildeten Frequenz der Einzelschüttungen synchronisieren. Für veränderte Anordnungen nicht entkoppelter Katalysatorschüttungen verschieben sich die Entrainmentregionen.

Ausgangspunkt aller folgenden Betrachtungen ist die auffallende Übereinstimmung zwischen der Pulsfunktion und der Grundmodulation der CO₂-Produktion. Aus der nahezu verzögerungsfrei erfolgenden Antwort der Reaktionsrate auf die vorgegebenen CO-Pulsprofile läßt sich schließen, daß ein Großteil der Katalysatorschüttung durch die treibende Funktion mitgerissen wird, wobei möglicherweise auch nicht-oszillatorische Bereiche der Katalysatoroberfläche mit eingeschlossen sind.

Dabei muß zunächst einmal eine genügende Anzahl aktiver Zentren vorliegen, um die fast vollständige Adsorption der Reaktanden zu ermöglichen (der Umsatz ist immer sehr hoch). Dies kann entweder durch eine sehr hohe Reaktionsrate im Vergleich zur Adsorptionsgeschwindigkeit oder durch eine von Anfang an sehr große Anzahl an Adsorptionsplätzen

5. DISKUSSION

gewährleistet werden. Dadurch wird verständlich, warum ein frisch reduzierter Katalysator oder eine erhöhte Reaktortemperatur zu einer vollständigen Synchronisation zwischen Pulsfunktion und Reaktionsrate führen, wie es im Experiment beobachtet wurde. Eine Abschätzung ergibt für 0,5 vol% CO-Eingangskonzentration eine CO-Zufuhr von etwa $3,3 \cdot 10^{17}$ Molekülen pro Sekunde. Für eine näherungsweise angenommene Kugelgestalt der Pd-Teilchen (Durchmesser 10 nm) ergeben sich bezogen auf reines Palladium bei KAT I (2,41 gew% Pd) etwa $4,7 \cdot 10^{17}$ Pd-Oberflächenatome. Bei dem zumeist sehr hohen Umsatz (ca. 90 bis 100 %) liegt damit die Turnovernumber immer nahe bei 1 s^{-1} . Ein weiter erhöhter Pd-Gehalt bringt deshalb keine Aktivitätsverbesserung mehr (s. auch Abschnitt 4.4). Die selbst für wechselnde Pulsprofile gefundene Übereinstimmung zwischen der treibenden Funktion und der Grundmodulation der Reaktionsrate kann als auf und ab geschobener stationärer Zustand der CO₂-Produktion für periodisch wechselnde Kontrollparameter angesehen werden, so daß die Kopplung hier eher trivialen Charakter hat.

Wesentlich aufschlußreicher ist dagegen die Kopplung zwischen einer periodisch variierten CO₂-Produktion und dem Auftreten der kurzfristigen Umsatzeinbrüche. Dabei konnte zunächst ausgeschlossen werden, daß die Einbrüche die Folge einer durchschnittlich verringerten Katalysatoraktivität nach oxidierender Vorbehandlung sind, da die Mittellage der CO₂-Grundmodulation sich praktisch nicht verschiebt.

Da die Umsatzeinbrüche aber nur für oxidierende Vorbehandlung des Katalysators bzw. nach einiger Zeit unter Reaktionsbedingungen beim reduzierten Katalysator auftreten, liegt es nahe, nach einer Verbindung zwischen dem im letzten Abschnitt geschilderten Modellansatz für die autonomen Oszillationen einerseits und der periodisch variierten Reaktionsrate andererseits zu suchen.

Die im Experiment festgestellte Synchronisation der Umsatzeinbrüche mit den Konzentrationspulsen belegt eindeutig, daß die Kopplung über die Gasphase der entscheidende Synchronisationsmechanismus zwischen den Katalysatorpartikeln ist. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß selbst bei entkoppelten Katalysatorbereichen Entrainment erzielt werden kann; die äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit der Teflonunterlage (etwa 0,2 bis 0,5 W/mK) minimiert den Einfluß einer möglichen thermischen Kopplung durch konduktiven Wärmetransport, desgleichen schließt die Trennwand einen Wärmeübergang durch konvektiven Transport aus. Somit kommt nur die in beiden Schüttungsteilen gleichermaßen variierte Gasphasenkonzentration des Kohlenmonoxids als Kopplungsvariable in Frage.

Ein Katalysatorpartikel erfährt eine räumlich fortschreitende Konzentrationswelle ebenso als Puls in der Zeit wie einen extern vorgegebenen Konzentrationspuls. Die externen CO-Pulse beeinflussen jedoch die CO-Konzentration in der Nähe aller Katalysatorpartikel in gleicher Weise, während autonom ausgelöste Konzentrationswellen u.U. nur eine begrenzte Reichweite haben.

In diesem Zusammenhang sei ein Absatz über das Verhalten des autonomen Systems für verschiedene Reduktionsgrade des Katalysators eingeschoben. Experimente dieser Arbeit (Abschnitt 3.1) und zwischenzeitlich durchgeführte, ähnlich ausgerichtete Untersuchungen am gleichen System (SLIN'KO 88) zeigen, daß ein "anreduzierter" Katalysator weniger regelmäßige oder synchronisierte Oszillationen vollführt, als ein vorab nur oxidiert Katalysator. Dies könnte möglicherweise aus der durchschnittlichen Konzentration und Verteilung von PdO-Spezies in einer Katalysa-

torschüttung und damit zusammenhängenden Desynchronisationseffekten resultieren. Im Falle eines im Durchschnitt der Teilchen stärker oxidierten Katalysators liegt eine dichtere Verteilung inaktiver PdO-Teilchen vor, als für den "anreduzierten" Katalysator. Dies würde bedeuten, daß eine CO-Konzentrationswelle sich über eine größere Katalysatoroberfläche ausbreiten könnte, bevor aktive Zentren erreicht werden, und somit eine verstärkte Synchronisation zwischen lokal agierenden Regionen des Katalysators ermöglicht wird. Umgekehrt könnte eine Reduktion des Katalysators zu kleineren, von aktiven Pd-Teilchen umschlossenen Bereichen inaktiver PdO-Partikel führen, so daß eine eventuell ausgelöste Konzentrationswelle schon in der näheren Umgebung des "Trigger-Zentrums" ausläuft. Der synchronisierende Effekt wäre damit auf einen begrenzten Bereich der Katalysatoroberfläche beschränkt, wobei räumlich nicht gleichförmige Reaktionsraten und lokal oszillierende Bereiche die Folge sein könnten.

Extern vorgegebene Konzentrationspulse könnten im Vergleich zur autonomen Situation das synchrone Verhalten der Katalysatorteilchen fördern, in dem sie eine große Anzahl von Teilchen gleichzeitig dazu veranlassen, den Phasenübergang zu vollziehen. Hinsichtlich der spezifischen Natur der Kopplung zwischen der periodisch variierten CO₂-Produktion und den kurzfristigen Umsatzeinbrüchen ist die Tatsache in Betracht zu ziehen, daß ein Umsatzeinbruch immer nur bei ansteigender Reaktionsrate bzw. CO-Konzentration erfolgt. Bei sinusförmigem Pulsprofil treten die Einbrüche meist bei maximaler, positiver Steigung der CO₂-Produktion auf. Da die CO-Oxidation stark exotherm abläuft, ist dort die Zunahme der Wärmeproduktion pro Zeiteinheit am stärksten. Genau wie beim autonomen System kann als Konsequenz der geringen thermischen Leitfähigkeit des Katalysatorträgermaterials die Temperatur lokal sehr hohe Werte erreichen und die Bildung von PdO begünstigen. Eine durch viele gleichzeitig erfolgende Phasenübergänge ausgelöste zusätzliche Konzentrationswelle wird die immer noch ansteigende Pulskonzentration verstärken, so daß der synchronisierende Effekt noch weiter forciert wird.

Legt man asymmetrische Dreieckspulse mit steller Anstiegsflanke an, so wird der Beginn der Umsatzeinbrüche im Vergleich zur Phase der treibenden Funktion vorgezogen und Entrainment leichter erreicht. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die CO₂-Produktion und damit die Wärmeproduktion von Anbeginn eines Pulses sehr schnell erhöht wird (die Reaktionsrate folgt auch hier der Modulation der CO-Zufuhr praktisch verzögerungsfrei) und innerhalb einer kürzeren Zeitspanne die für die PdO-Bildung notwendigen lokal höheren Temperaturen erreicht werden. Der schärfere Pulsanstieg fördert dabei den gleichzeitigen Phasenübergang vieler Pd-Teilchen und damit das Entrainment.

Während die Erhöhung der CO-Konzentration innerhalb eines Pulses offensichtlich auf die Reaktion durch das Auslösen von Umsatzeinbrüchen Einfluß nimmt, bleibt der umgekehrte Prozeß der Überwindung eines Einbruchs unbeeinflußt; eine während eines Pulses abnehmende CO-Konzentration beschleunigt die angenommene Reduktion von PdO-Teilchen nicht. Darüberhinaus hängt die beobachtete Musterbildung gerade von dem Verhältnis der Pulsperiodendauer zur Dauer eines Umsatzeinbruchs ab.

Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß während eines Umsatzeinbruchs der CO-Bedeckungsgrad infolge mangelnder Abreaktion sehr hoch sein muß und somit die Reduktion des Palladiumoxids durch bereits adsorbiertes CO und nicht die Adsorption des Kohlenmonoxids geschwindigkeitsbestimmend wird.

Zusammengenommen bedeutet dies, daß die periodische Variation der CO_2 -Produktion zwar Phasenübergänge vieler Teilchen gleichzeitig auslösen könnte, daß dann aber die eher autonome Kinetik der PdO -Reduktion darüber bestimmt, ob während des nächsten oder gar desselben Pulses wieder ein Phasenübergang möglich ist (schnelle Überwindung eines Einbruchs, schnelle Reduktion), oder ob nur ein einfacher Zyklus der Grundmodulation ohne Einbruch durchlaufen wird (Erholungsphase noch nicht abgeschlossen).

Somit erscheint die Kopplung zwischen Pulsen und Umsatzeinbrüchen einseitig. Im Hinblick auf die vorzunehmende Modellierung des Reaktionssystems heißt dies, daß der Einfluß der Pulskonzentration auf die durchschnittliche Reaktionsrate und über die lokale Wärmeproduktion auch auf die Wahrscheinlichkeit von Phasenübergängen eingeschlossen werden muß.

Die Kopplung zwischen dem externen Oszillator und dem autonom oszillierenden System ist auch in einem anderen Sinne einseitig; das Reaktionssystem ist nicht in der Lage, auf die externe Vorgabe der Konzentrationspulse einzuwirken. Diese Einseitigkeit der Kopplung erklärt, warum bei entkoppelten Schüttungsbereichen trotz Entrainment der integralen CO_2 -Produktion genau gegenphasig agierende Teilschüttungen beobachtet werden konnten. Treten die Umsatzeinbrüche beider Teilbereiche gerade mit doppelter Pulsperiode auf, so kann eine gewisse Verzögerung bei der Annäherung einer Schütthälfte an den Entrainmentzustand trotz ansonsten identischer Bedingungen zum gegenphasigen Oszillieren führen. Beide Oszillationen sind für sich genommen stabil und beeinflussen sich nicht gegenseitig. Bei zwei lokalen Oszillatoren in einer Katalysatorschüttung wäre dagegen eine zweiseitige Kopplung in Betracht zu ziehen. Bei ausreichender Kopplungsstärke sollte ein gegenphasiges Oszillieren einer instabilen Situation entsprechen und deshalb nicht beobachtet werden.

Bei den in dieser Arbeit eingestellten experimentellen Bedingungen scheinen andere Oszillationsmechanismen als ein Oxidations-/Reduktionsmechanismus eher unwahrscheinlich, u.a. auch aufgrund der beobachteten Phänomene bei pulsformiger Eduktaufgabe.

So schließt die zur Einstellung von Oszillationen notwendige Oxidation des Katalysators eine Kohlenstoffablagerung als Oszillationsmechanismus für die in dieser Arbeit beobachteten Umsatzschwingungen nahezu aus. Zudem ist die Periodendauer der Oszillationen (hier im Bereich von mehreren Sekunden bis Minuten) sehr viel kürzer als die von Burrows et al. (BURROWS 85,87, COLLINS 87) festgestellten Schwingungsdauern im Bereich von mehreren Minuten bis Stunden. Hinzu kommt, daß die Experimente dieser Arbeit stets bei hohem Umsatz und bei ständigem Sauerstoffüberschuß abliefen, so daß eine Kohlenstoffablagerung gegenüber der eigentlichen Reaktion benachteiligt sein sollte.

Da die kurzfristigen Umsatzeinbrüche während getriebener Oszillationen gerade bei ansteigender CO -Konzentration auftreten, kann ein möglicher Einfluß des äußeren Massetransports (Verarmung der Reaktanden in der Gasphase) auf die Reaktion als Oszillationsmechanismus verworfen werden. Dies wird durch die im Vergleich zu den beobachteten Oszillationsperioden sehr viel kürzere Verweilzeit von nur 3 Sekunden, nach der das Reaktorgasvolumen einmal ausgetauscht ist, noch unterstützt.

Die an Pd - und Pt -Katalysatoren beobachtete Inselbildung adsorbierten Kohlenmonoxids (BÖCKER 84,85) läßt sich möglicherweise auf makrosko-

5. DISKUSSION

pische, in sich synchronisierte Bereiche einer Oxidschicht zurückführen, die aufgrund der verminderten Abreaktion mit einem hohen CO-Bedeckungsgrad aufwarten. Die Ursache der Inselbildung wäre dabei nicht in der Clusterung der CO-Moleküle, sondern in der Phase der darunterliegenden Katalysatoroberfläche und ihrer Verteilung über den Katalysator bzw. dem synchronisierten Verhalten von Katalysatorteilchen innerhalb makroskopischer Bereiche zu sehen.

6. EIN GETRIEBENER ZELLULÄRER AUTOMAT ALS MODELL EINER PERIODISCH BEEINFLUSSTEN KATALYTISCHEN REAKTION

Dieses Kapitel ist der Darstellung eines Modells zur getriebenen oszillierenden CO-Oxidation an Palladium gewidmet. Die Simulation der Ereignisse in einer Katalysatorschüttung erfolgt bei diesem Modell über einen zellulären Automaten mit stochastischen und deterministischen Anteilen. Das hier beschriebene Modell unterscheidet sich damit von anderen zellulären Automaten zur Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen, bei denen entweder ein rein stochastischer Ansatz (PLATH 87, PRÖFER 86) oder ein rein deterministischer Ansatz (GERHARDT 87) gewählt wurde.

Das erklärte Ziel der Modellrechnungen ist die Wiedergabe des globalen Verhaltens der getriebenen CO-Oxidation, insbesondere der möglichen Synchronisation von zunächst stochastisch erfolgenden Phasenübergängen einzelner katalytischer Einheiten durch eine externe periodische Beeinflussung. Zur Vereinfachung des Modells sind die katalytischen Einheiten jeweils als Ensemble von Palladiumteilchen zu verstehen, die innerhalb eines Zeolithkristalliten vorliegen und stark gekoppelt sein sollen. Das bedeutet, daß ihnen im wesentlichen dieselben Eigenschaften zugeordnet werden, wie sie für einzelne Palladiumkristallite angenommen werden.

Die Begründung für den Einsatz eines zellulären Automaten liegt in dessen Definition. Ein zellulärer Automat wird durch eine Gitterstruktur von Zellen mit bestimmter Nachbarschaft und Wechselwirkung untereinander definiert. Für diskrete Zeitschritte hängt dabei üblicherweise der Zustand einer Zelle zum Zeitpunkt t_n nur davon ab, welchen Zustand diese Zelle selbst bzw. die Nachbarzellen zum Zeitpunkt t_{n-1} innehatten. Das Studium der gegenseitigen Beeinflussung oder Kopplung dieser Zellen in Abhängigkeit von der Art der Wechselwirkung ermöglicht in einfacher Weise die Überprüfung von Modellannahmen zu Synchronisationsmechanismen in Katalysatorschüttungen.

Bei dieser Art der Modellierung wird das Reaktionsgeschehen in einem hohen Maße abstrahiert, z.B. werden keine eventuell aus Experimenten verfügbaren kinetischen Daten für die verschiedenen Prozesse im Modell übernommen. Dies ist aufgrund der oben angeführten vereinfachenden Annahmen auch nicht sinnvoll.

Im folgenden Teil soll zunächst der Ansatz und seine Ableitung aus den experimentellen Befunden zur CO-Oxidation geschildert werden, bevor auf die Ergebnisse im einzelnen eingegangen wird.

6.1 MODELLANSATZ

Es wird eine Oberfläche simuliert, auf der vier grundlegende Prozesse ablaufen können, nämlich die

- Adsorption eines Reaktanden mit anschließender
- Reaktion inklusive Desorption des Produktes sowie eine
- Blockierung von katalytischen Einheiten durch einen Desaktivierungsprozeß (Bildung einer inaktiven Phase) und die
- Reaktivierung dieser Einheiten (Rückbildung der aktiven Phase).

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

Es werden weitere Annahmen über eine Diffusionsbewegung beim Adsorptionsprozeß und über eine Wärmekopplung nahe beieinander liegender katalytischer Einheiten gemacht.

Die Oberfläche

Die Oberfläche ist ein quadratisches Feld von 50 x 50 Zellen mit Moore'scher Nachbarschaft, d.h. jede Zelle hat acht direkte Nachbarn. Eine Ausnahme bilden die am Rande und in den Ecken des Feldes liegenden Zellen, die u.U. weniger direkte Nachbarn haben können; das Feld wird nicht zum Torus geschlossen, sondern hat einen Rand wie reale Oberflächen auch. Die Feldgröße ist prinzipiell variiert, wobei die Beschränkung auf insgesamt 2500 Zellen rechenzeitmäßig bedingt ist. Randeffekte sollten bei dieser Feldgröße für das Gesamtverhalten keine dominierende Rolle mehr spielen, da sich bei den im folgenden beschriebenen Kopplungsbedingungen für die inneren Felder aus der Existenz eines Randes keine wesentlichen Änderungen ergeben.

Aus den grundlegenden Prozessen werden vier verschiedene Zustandsmatrizen für die Zellen des Feldes abgeleitet, und zwar

- bezüglich der Belegung (freie/besetzte Zellen),
- bezüglich der Phase (aktiv/inaktiv),
- bezüglich der Phasenübergangswahrscheinlichkeit im aktiven Zustand ($P = 0 \dots 1$) und
- bezüglich der Reaktivierung inaktiver Zellen ($K = K_{\max}, K_{\max}-1, \dots, 0$).

Die einzelnen Prozesse werden im folgenden erklärt.

Adsorption und Diffusion

Auf dieser Oberfläche kann das Edukt adsorbiert werden, wobei für jeden Zeitschritt eine vorgegebene Anzahl von Adsorptionsversuchen unternommen wird. Diese Anzahl kann für jeden Zeitschritt gleich sein (autonomer Zustand), oder sie kann gemäß einer vorgegebenen Pulsfunktion mit wählbarer Amplitude und Periodendauer von Zeitschritt zu Zeitschritt variieren (getriebener Zustand). In der hier beschriebenen Version des Modells wird der Einfachheit halber nur eine adsorbierende Spezies angenommen, obwohl die CO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft (s. dazu im nächsten Abschnitt zur Reaktion).

Um den Einfluß einer extern vorgegebenen Reaktandenkonzentration auf das Reaktionsgeschehen untersuchen zu können, wird dabei eine Abweichung von der eingangs gegebenen Definition eines zellulären Automaten hingenommen. Der Zustand einer Zelle bezüglich ihrer Besetzung wird nicht nur von den zuvor eingenommenen Zuständen dieser Zelle und der Nachbarzellen abhängig gemacht, sondern zusätzlich noch von der extern vorgegebenen Anzahl an Adsorptionsversuchen.

Jeder einzelne Adsorptionsversuch erfolgt an einer zufällig ausgewählten Zelle. Ist diese bereits belegt, so ist der Adsorptionsversuch damit beendet. Ist sie dagegen frei und liegt zugleich in der aktiven Phase vor, so erfolgt unbedingt eine Adsorption (dies soll den hohen Haftkoeff-

flizienten von Kohlenmonoxid an den in der Palladiumphase befindlichen katalytischen Einheiten widerspiegeln). Eine weitere Möglichkeit ist eine Zelle in der inaktiven Phase; in diesem Falle kann zwar nicht adsorbiert werden, aber je nach Parametersetzung bezüglich einer Diffusionsreichweite RW eine Weiterdiffusion des Reaktanden erfolgen.

Diese Weiterdiffusion umfaßt bei einer Reichweite $RW = 1$ zunächst die umliegenden acht Nachbarzellen der ursprünglichen Zelle, aus denen wiederum eine neue Zelle ausgewählt wird. Sollte diese außerhalb der Oberfläche liegen, ist der Versuch beendet, anderenfalls wird das oben beschriebene Verfahren (Abfrage "frei/besetzt", "aktiv/inaktiv") wiederholt. Bei Reichweite $RW = 2$ kann die Weiterdiffusion auch noch die weiter umliegenden 16 Zellen erfassen, wobei dann eine zufällige Platzauswahl aus den insgesamt 24 umliegenden Zellen erfolgt.

Die Weiterdiffusion bei deaktivierten Zellen dient der diskreten Modellierung einer Konzentrationswelle, wie sie aus den Experimenten zur CO-Oxidation als Synchronisationsmechanismus vermutet wird. Die Reichweite RW kann als Diffusionskoeffizient (hohe Reichweite = schnelle Diffusion pro Zeitschritt) interpretiert werden.

Auf eine Formalisierung dieser Prozesse durch Aufstellung einer diskreten Zustandsgleichung wurde verzichtet, da die stochastische Auswahl der Zellen und die danach teilweise "gleichzeitig", d.h. innerhalb eines diskreten Zeitschrittes ablaufenden Vorgänge diese sehr kompliziert gestalten würden.

Stattdessen wurde eine Darstellung in Form eines "Struktogrammes" gewählt. Dabei werden die Abläufe des Modells durch Strukturblöcke erfaßt, die in einem Struktogramm jeweils über die obere Kante betreten und nach Ausführung über die untere Kante verlassen werden. Bedingte Verzweigungen werden durch diagonale Linien angezeigt, wobei alternativ die darunter befindlichen Strukturblöcke betreten werden. Die Abb. 6.1 zeigt das Struktogramm der Adsorptions- und Diffusionsprozesse, wie es entsprechend der Versuchsanzahl N -mal durchlaufen wird.

Reaktion und Desorption

Der zweite grundlegende Prozeß im Modell ist die Abreaktion des bereits adsorbierten Reaktanden und die sofortige Desorption des Produktes. Die Experimente zur getriebenen oszillierenden CO-Oxidation zeigen, daß die Reaktionsrate der Eduktaufgabe fast verzögerungsfrei folgt. Dies wurde im Modell dadurch berücksichtigt, daß entsprechend der Anzahl von Adsorptionsversuchen pro Zeitschritt auch Reaktionsversuche erfolgen.

Dabei werden wiederum die Zellen zufällig ausgewählt, an denen eine Reaktion stattfinden kann. Wie bei der Adsorption beschrieben, wird dabei auf eine Koadsorption von Reaktanden verzichtet, um das Reaktionsgeschehen im Modell nicht zu sehr zu komplizieren. Mit der Beschränkung auf nur einen Reaktanden ist nicht gemeint, daß die Reaktion nach einem Eley-Rideal-Mechanismus abläuft, bei dem einer der beiden Reaktanden zur Abreaktion nicht adsorbieren muß, sondern daß Sauerstoff stets im Überschuß auf der Oberfläche angeboten wird. Zudem ist das Modell wie eingangs erwähnt nicht auf der molekularen Beschreibungsebene angesiedelt. Für weitere Untersuchungen bzw. Verfeinerungen des Modells sollte der Einfluß dieser Vereinfachung eventuell dennoch näher geprüft werden.

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

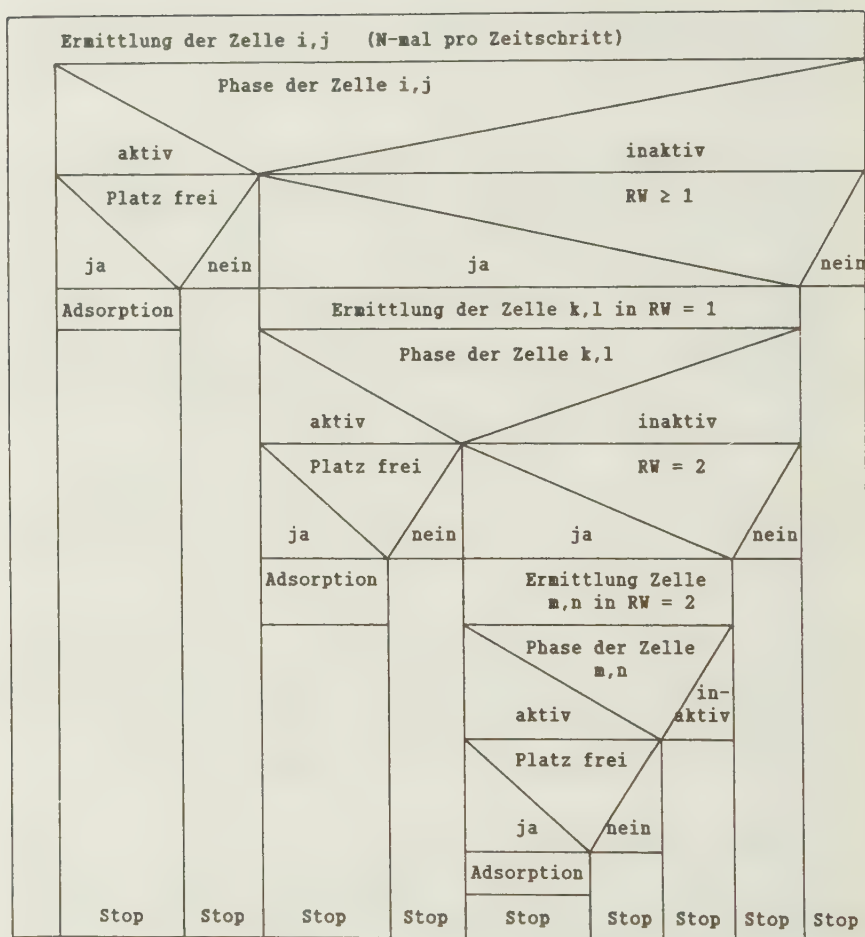


Abb. 6.1: Struktogramm des zellulären Automaten für Adsorption und Diffusion des Eduktes

Ist bei einem Reaktionsversuch die zufällig ermittelte Zelle besetzt, so erfolgt unbedingt eine Abreaktion und die Desorption des Produktes. Bei der CO-Oxidation wird auch experimentell die sofortige Desorption des entstehenden Kohlendioxids beobachtet.

Desaktivierung von Zellen

Im Modell kann die Abreaktion nun einen Phasenübergang der betroffenen Zelle von der aktiven zu einer inaktiven Phase induzieren. Dies kann als

Phasenübergang eines katalytisch aktiven Katalysatorteilchens zum inaktiven Palladiumoxid interpretiert werden. Jeder Zelle ist dabei für jeden Zeitschritt eine bestimmte "Oxidationswahrscheinlichkeit P " zugeordnet, die direkt nach einer erfolgten Reaktion mit einer Zufallszahl Z verglichen wird und für $Z < P$ einen Phasenübergang der aktuellen Zelle auslöst.

Die Wahrscheinlichkeit P des Phasenübergangs hängt von der integralen Reaktionsrate (erfolgreiche Reaktionsversuche pro Zeitschritt) ab, indem bei erfolgter Reaktion die Wahrscheinlichkeit P für die aktuelle Zelle um einen Betrag ΔP verändert wird. Der Wert von ΔP ist dabei zum Zeitpunkt $t(n)$ der Änderung der Reaktionsrate R zwischen dem vorletzten und letzten Zeitschritt ($R_{t(n-1)} - R_{t(n-2)}$) proportional:

$$\Delta P_{t(n)} = F \cdot (R_{t(n-1)} - R_{t(n-2)}) / 2500 \quad (\text{Gl. 6.1}).$$

Für die aktuelle Zelle wird die Wahrscheinlichkeit P vor dem Vergleich mit der Zufallszahl verändert, so daß die lokale Reaktion sich sofort auf einen möglichen Phasenübergang auswirken kann. Der Wert von ΔP wird auf die Anzahl von Zellen (hier: 2500) bezogen, um ΔP im Bereich kleiner Zahlen zu halten. Somit wird verhindert, daß P pro Zeitschritt zu schnell wächst und daß ein nur kleiner Anstieg der Reaktionsrate schon einen Phasenübergang hervorruft. Sollte $P + \Delta P$ den Wert Null unterschreiten oder den Wert Eins überschreiten, wird P bei Null bzw. Eins abgeschnitten. Dies wird notwendig, da die Wahrscheinlichkeit eines Phasenübergangs nicht kleiner als Null oder größer als Eins werden kann. Der Faktor F ermöglicht die Variation des Einflusses der Reaktionsrate auf die Wahrscheinlichkeit von Phasenübergängen.

Neben der Veränderung von der Oxidationswahrscheinlichkeit P der aktuellen Zelle wird auch der P -Wert der acht direkten Nachbarn dieser Zelle um ΔP verändert, wenn sie in der aktiven Phase vorliegen. Die Abhängigkeit der Oxidationswahrscheinlichkeit P vom Faktor F beschreibt damit eine Art Wärmekopplung bzw. die Wärmeleitfähigkeit zwischen der aktuellen Zelle und den umliegenden Nachbarn. Während sich die Veränderung von P für die ursprüngliche Zelle noch im Moment der Reaktion auswirken kann, ist dies für die umliegenden Zellen frühestens dann möglich, wenn sie selbst eine Reaktion "katalysieren". Dies kann u.U. erst im nächsten Zeitschritt sein und berücksichtigt dadurch die endliche Geschwindigkeit des Wärmetransports.

Insgesamt dient Gl. 6.1 zur Umsetzung der Annahmen über die Auslösung von Phasenübergängen in das Modell, speziell des Antreibens von Phasenübergängen durch eine periodisch variierte Reaktionsrate. Die Abb. 6.2 zeigt das Struktogramm für Reaktion, Desorption und Desaktivierung in zusammenfassender Weise.

Reaktivierung von Zellen

Die Experimente zum Antreiben der autonom oszillierenden Reaktion führten vor, wie sich wohl die Umsatzeinbrüche durch eine Erhöhung der Reaktionsrate bzw. der CO-Konzentration während eines Pulses synchronisieren lassen, der umgekehrte Prozeß der Überwindung eines Einbruchs sich aber vom Pulsen unbeeinflusst zeigt. Darüberhinaus hing die Musterbildung gerade von dem Verhältnis Pulsperiodendauer zu Einbruchsdauer ab, so daß die Reaktivierung des Katalysators eher als autonome Charakteristik des Systems zu sehen ist.

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

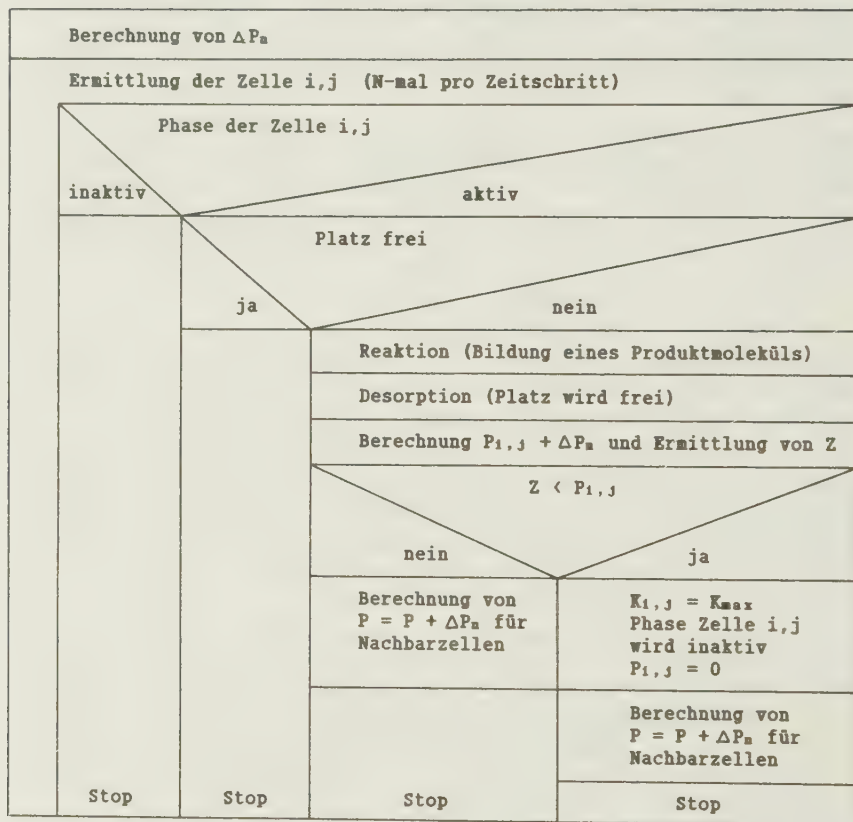


Abb. 6.2: Struktogramm des zellulären Automaten für Reaktion und Desorption bzw. Phasenübergänge der Zellen

Dies wird im Modell durch eine deterministische Aktivierung der inaktiven Zellen wiedergegeben. Die Reaktivierung ist damit der Reduktion von Katalysatorteilchen in der PdO-Phase gleichzusetzen. Dabei wird für eine gerade in die inaktive Phase übergegangene Zelle eine Variable K auf einen bestimmten Wert gesetzt, der für jeden Zeitschritt und schon zum aktuellen Zeitpunkt beginnend um Eins erniedrigt wird. Für diesen Zeitraum bleibt die Zelle in der inaktiven Phase. Wird $K = 0$, so erfolgt der Übergang der Zelle von der inaktiven zur aktiven Phase. Über die Wahl des Maximalwertes von K kann die Dauer der Überwindung der inaktiven Phase gesteuert werden. In Abb. 6.3 ist abschließend das Struktogramm des Gesamtmodells dargestellt.

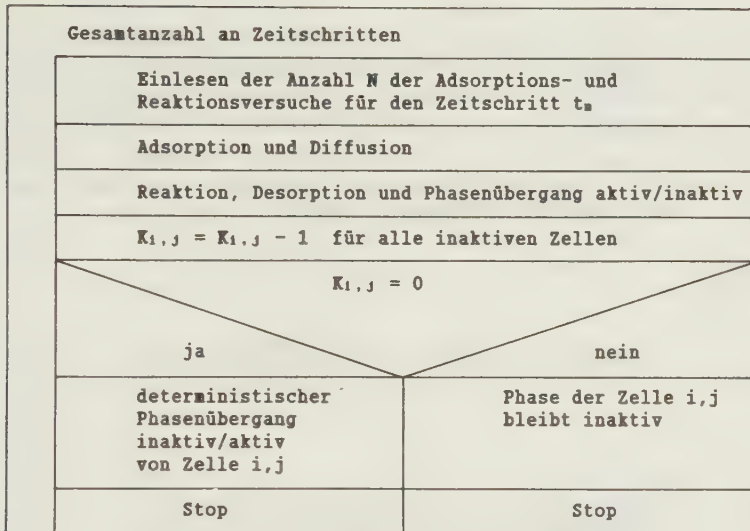


Abb. 6.3: Struktogramm des gesamten zellulären Automaten

Ausgabefunktionen

Das Modell gestattet analog zum Experiment sowohl die Erfassung des Eduktrestes (Gesamtanzahl minus Anzahl erfolgreicher Adsorptionsversuche pro Zeitschritt) als auch der Produktbildung (Anzahl erfolgreicher Reaktionsversuche pro Zeitschritt). Zusätzlich besteht im Modell die Möglichkeit, die gesamte Oberfläche im Hinblick auf die Phase der einzelnen Zellen zu beobachten. Die sich anschließende Darstellung der Ergebnisse beruht im wesentlichen auf den Zeitserien der Produktbildung sowie auf Abbildungen der Oberfläche zu bestimmten Zeitpunkten.

6.2 ERGEBNISSE DES MODELLS

Die Untersuchung des Modellverhaltens kann aufgrund des Modellansatzes nicht mathematisch/analytisch erfolgen, sondern nur in ähnlich experimenteller Form, wie bei dem realen Reaktionssystem. Anhand der Variation bestimmter Parameter wurde zunächst das Verhalten des autonomen Modells erforscht, um dann darauf aufbauend den Einfluß einer periodischen Reaktandenaufgabe studieren zu können. Demzufolge befaßt sich der erste Abschnitt mit dem autonomen Modell, während im zweiten auf das Verhalten des getriebenen zellulären Automaten eingegangen wird. Ein dritter Abschnitt hat Strukturbildungen auf der Oberfläche zum Inhalt.

Das Verhalten des autonomen zellulären Automaten

Das autonome Modell weist einen sehr großen Bereich an Parametereinstellungen auf, unter denen es oszillationsfähig ist. Der Existenzbereich

der Produktoszillationen ist als zweidimensionales Phasendiagramm in Abb. 6.4 als Funktion der Anzahl N an Adsorptions- und Reaktionsversuchen pro Zeitschritt bzw. der Kopplungsstärke F zwischen Reaktionsrate und Phasenübergangswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Diffusionsreichweite wurde auf $RW = 2$ gesetzt, der Maximalwert der Variablen K zur Festlegung der "Reduktionsdauer" auf 10. Dies bedeutet, daß nach dem Übergang in die inaktive Phase neun weitere Zeitschritte bis zur Rückkehr in die aktive Phase vergehen, so daß im zehnten darauffolgenden Schritt wieder ein aktiver Platz vorliegt.

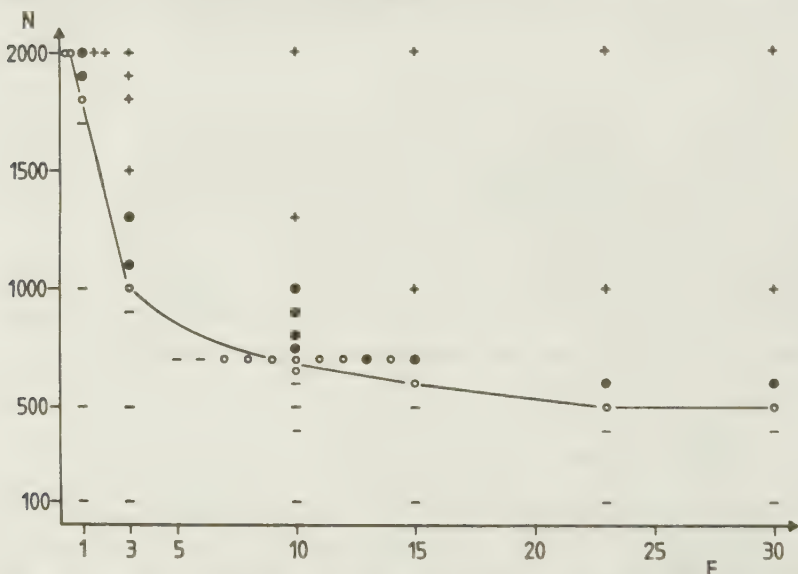


Abb. 6.4: Verhalten des autonomen zellulären Automaten als Funktion der Anzahl N der Versuche pro Zeitschritt und des Kopplungsfaktors F für $RW = 2$ und $K_{\max} = 10$, (-) stabil-stationärer Zustand, (O) gedämpfte Oszillationen, (●) unregelmäßige Oszillationen, (+) regelmäßige Oszillationen

Die Anzahl der Versuche pro Zeitschritt wurde auf einen Bereich begrenzt, in dem nicht mehr Adsorptionsversuche unternommen werden als insgesamt Plätze vorhanden sind. Nach jeweils 2000 Zeitschritten wurde die Simulation abgebrochen, da dann immer ein transientenfreies Verhalten (stabil stationär oder oszillatorisch) erreicht war. In Abb. 6.4 sind verschiedene Verhaltensweisen zu unterscheiden. Unterhalb der durchgezogenen Linie wird stabil-stationäres Verhalten (Symbol: -) festgestellt, wobei die Produktzeitserie nur ein Rauschen zeigt (s. Abb. 6.5.a). Dieser Zustand und alle im folgenden beschriebenen Zustände werden im übrigen unabhängig von den Anfangsbedingungen erreicht. Für einen Start von einer durchweg aktiven Phase der Oberfläche oder einer Zufallsverteilung aktiver und inaktiver Zellen ergeben sich keine Unterschiede im Verhalten des Modells. Ein Start von einer rein inaktiven Phase entspricht aufgrund der deterministischen Reaktivierung dem Start von einer rein aktiven Phase mit einer Zeitverzögerung von $K_{\max}$ Schritten.

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

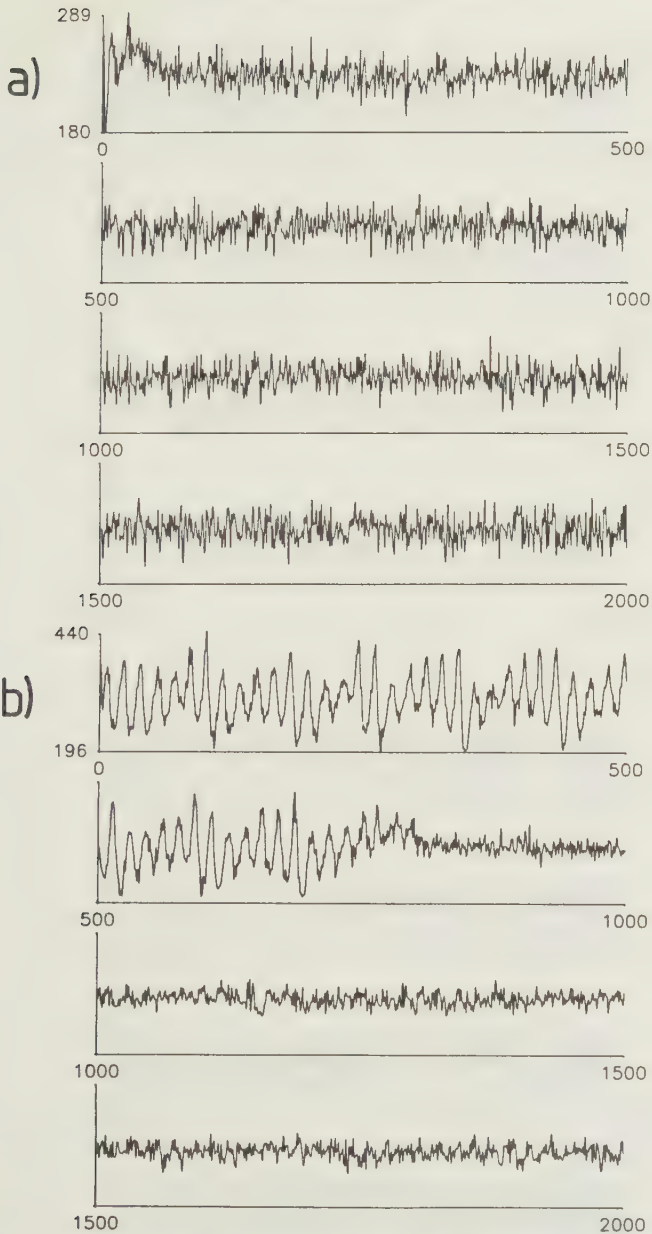
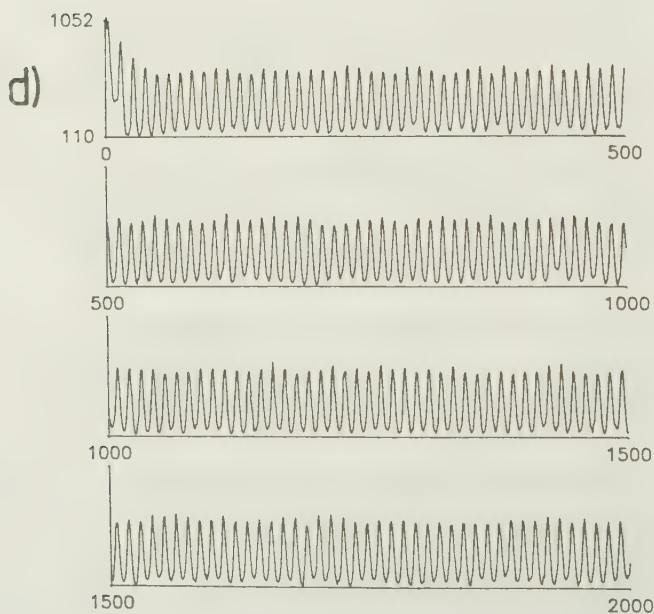
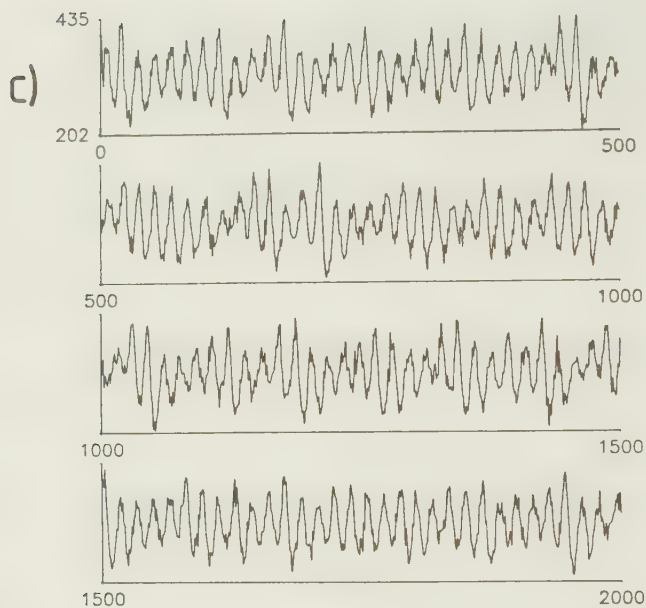


Abb. 6.6: Zeitserien der Produktbildung im autonomen Zustand, Bedingungen wie in Abb. 6.4, a) stationärer Zustand ($N = 500$, $F = 10$), b) gedämpfte Oszillationen ($N = 700$, $F = 10$), c) unregelmäßige Oszillationen ($N = 750$, $F = 10$), d) regelmäßige Oszillationen ($N = 2000$, $F = 10$)

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT



Fortsetzung von Abb. 6.5:

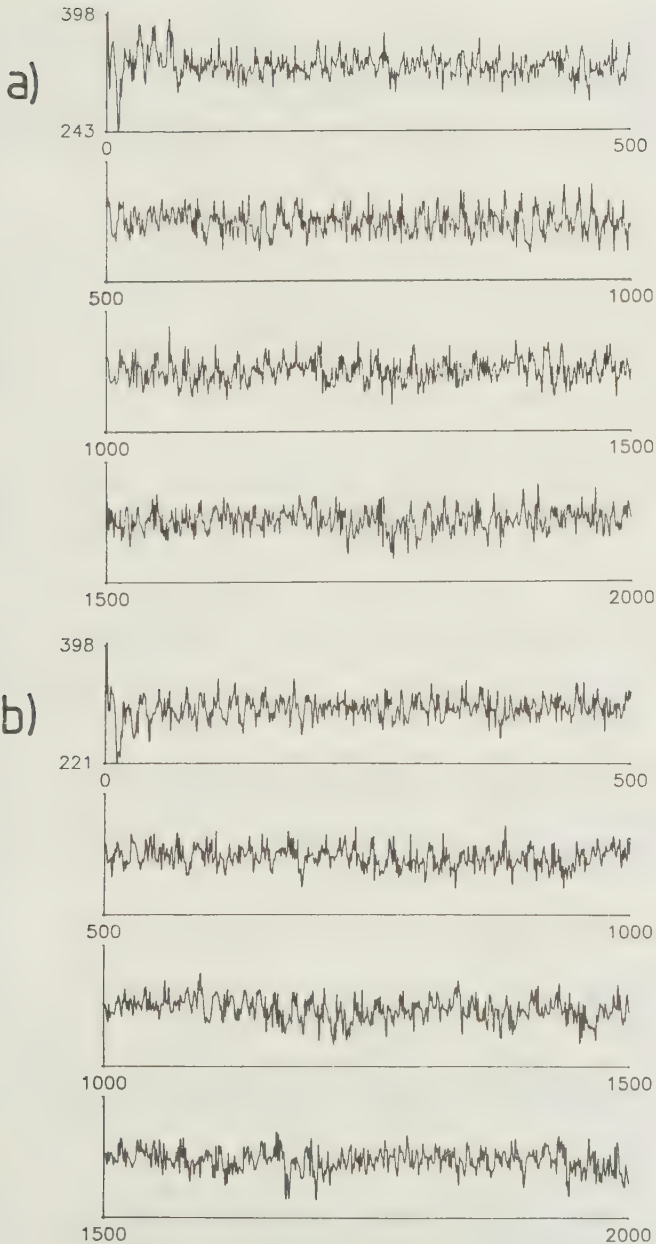


Abb. 6.6: Zeitserien der Produktbildung im autonomen Zustand für im Vergleich zu Abb. 6.5.c ($RW = 2$) verringerte Diffusionsreichweite, a) $RW = 1$, b) $RW = 0$ ($N = 750$, $F = 10$, $K_{max} = 10$)

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

Bei Betriebspunkten auf und knapp unter der Linie können gedämpfte Oszillationen beobachtet werden (Abb. 6.5.b, Symbol: o in Abb. 6.4), bei etwas höheren Werten der Versuchsanzahl oder des Faktors F findet man stabile, aber unregelmäßige Oszillationen (Abb. 6.5.c, Symbol: ● in Abb. 6.4). Dies ändert sich für eine zunehmende Versuchsanzahl und/oder hohes F , indem dort regelmäßige Oszillationen auftreten (Abb. 6.5.d, Symbol: + in Abb. 6.4). Die Periodendauer dieser Oszillationen entspricht dabei nicht der Anzahl von Zeitschritten, in denen ein Platz die inaktive Phase überwindet, sondern ist stets etwas größer.

Die autonomen Oszillationen entsprechen in ihrer Form nicht genau der im Experiment zumeist beobachteten Schwingungsform (Umsatzeinbrüche von einem hohen Niveau), sondern ähneln mehr den Oszillationen, wie sie für einen Reaktionsstart nach Methode II (s. Abschnitt 3.2) oder für einen verdünnten Katalysator mit geringerer Größe der Zeolithkristallite (SLINKO 88, die Reaktion verläuft dann vermutlich auch intrakristallin im kinetischen Bereich) erhalten wurden. Auch der Umsatz liegt im Mittel niedriger als bei den für die Experimente dieser Arbeit typischen Umsatzeinbrüchen.

Anhand der Variation der Diffusionsreichweite läßt sich im Modell sehr gut die synchronisierende Wirkung einer Diffusionskopplung demonstrieren (Kopplung reaktiver Zentren über die Gasphase durch Konzentrationswellen). Die Oszillation in Abb. 6.5.c wurde für $N = 750$ Versuche pro Zeitschritt und einen Kopplungsfaktor von $F = 10$ erhalten, während die Reichweite zu $RW = 2$ angesetzt war. Vermindert man die Reichweite zunächst auf $RW = 1$, so erkennt man eine starke Desynchronisation der Produktooszillationen: die Schwingungen sind nur phasenweise zu erkennen und von kleiner Amplitude (Abb. 6.6.a). Schließt man die Welterdiffusion völlig aus ($RW = 0$), so setzt sich dieser Trend fort, und eventuelle Oszillationen sind praktisch nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden (Abb. 6.6.b).

Das autonome Modell zeigt, daß schon auf der Basis vergleichsweise einfacher Annahmen über das Reaktionsgeschehen im Zusammenspiel mit möglichen Phasenübergängen der Zellen oszillatorisches Verhalten zu erzielen ist, und daß darüberhinaus wesentliche Unterstützung für die aus dem Experiment abgeleiteten Annahmen über die Synchronisation auf einer Katalysatoroberfläche zu finden ist.

Der getriebene zelluläre Automat

Die autonome Oszillation des zellulären Automaten in Abb. 6.5.c wurde als Ausgangssituation für die Untersuchung des getriebenen zellulären Automaten ausgewählt. Der Betriebspunkt liegt einerseits im oszillatorischen Bereich des Phasendiagramms in Abb. 6.4 (dies ist selbstverständlich die Voraussetzung für getriebene Oszillationen), andererseits läßt die unregelmäßige Oszillationsform den möglicherweise synchronisierenden Einfluß einer gepulsten Eduktkonzentration (Anzahl der Versuche) leichter erkennen.

Zu diesem Zweck wurde die Anzahl der Versuche pro Zeitschritt ($N = 750$) mit einer Amplitude A von ± 100 bis ± 500 innerhalb einer Periodendauer von 40 Zeitschritten sinusförmig variiert. Die Periodendauer der autonomen Oszillationen betrug etwa 16 Zeitschritte, so daß treibende und getriebene Oszillation nicht von vornherein synchron abliefen. Die Amplitude mußte in ihrem Verhältnis zur mittleren Versuchsanzahl größer

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

angesetzt werden als im Experiment. Dies ist durch die stochastischen Anteile des Modells bei Adsorption und Reaktion bedingt. Während im Experiment praktisch jedes Molekül eines CO-Pulses sofort umgesetzt und somit die volle Pulsamplitude wirksam wird, kann es im Modell vorkommen, daß der an einer Zelle adsorbierte Reaktand erst in einem späteren Zeitschritt abreagiert und die Pulse dadurch etwas "verschmieren". Durch eine erhöhte Pulsamplitude sollte diesem Effekt entgegengesteuert werden.

Für eine Amplitude von $A = \pm 100$ läßt sich zunächst eher eine Desynchronisation der Produktoszillationen feststellen (Abb. 6.7.a), die nunmehr die ursprünglichen schnelleren Oszillationen kaum mehr erkennbar beinhalten und mit der Pulsperiodendauer moduliert sind. Dieses Verhalten ändert sich für eine erhöhte Pulsamplitude ($A = \pm 200$, Abb. 6.7.b); in diesem Falle überlagern sich autonome und treibende Schwingung ohne Synchronisation, so daß der Gesamtzustand in etwa quasiperiodischem Verhalten gleichzusetzen wäre.

Bei fortgesetzter Erhöhung der Pulsamplitude A auf zunächst ± 300 , dann ± 400 und schließlich ± 500 (Abb. 6.7.c,d,e) macht sich indessen ein synchronisierender Effekt der Pulse bemerkbar. Schon ab $A = \pm 300$ erfolgt genau ein Einbruch der Produktbildung pro Zyklus der treibenden Funktion, wobei die Amplitude der Einbrüche für steigende Pulsamplitude ebenfalls anwächst und zudem regelmäßiger wird. Dieser Zustand kann mit einem Entrainmentzustand verglichen werden.

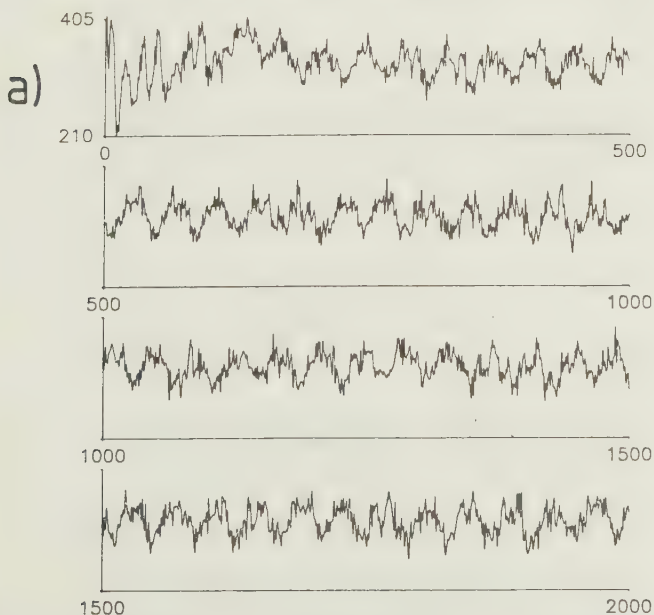
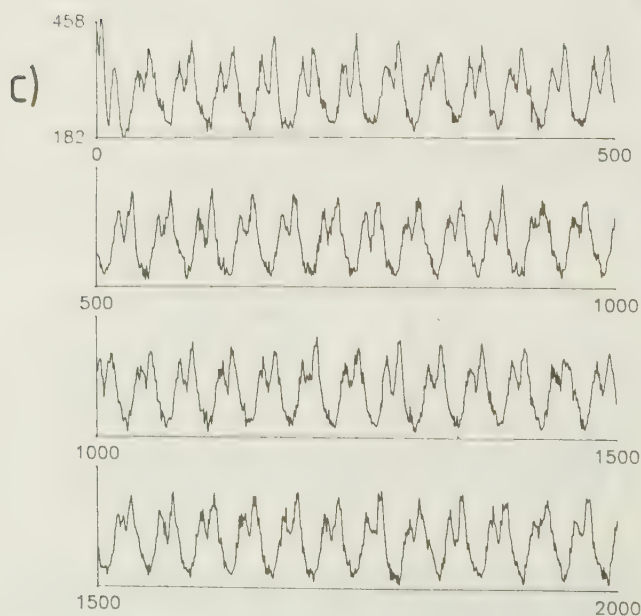
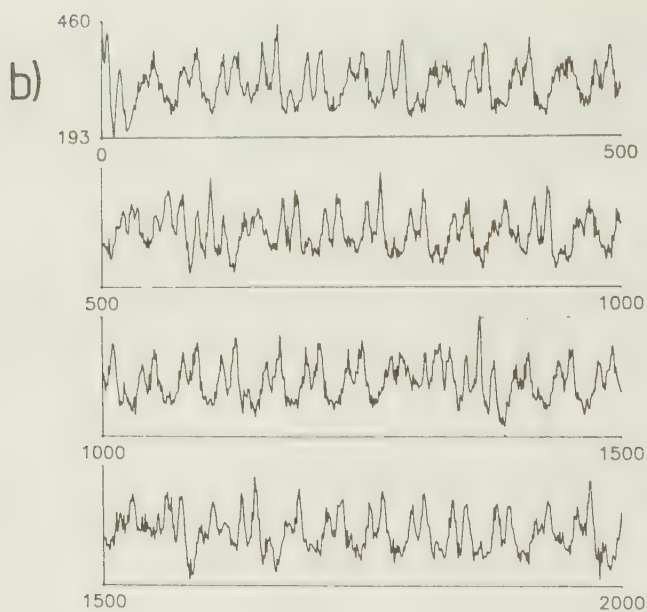
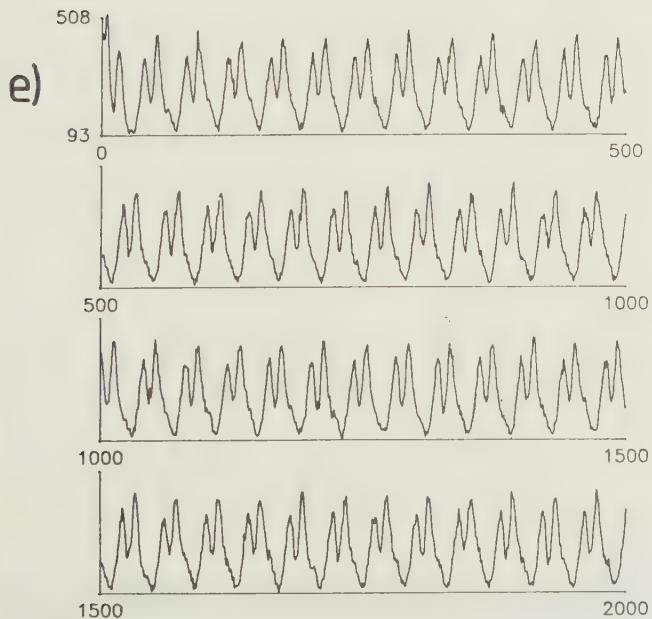
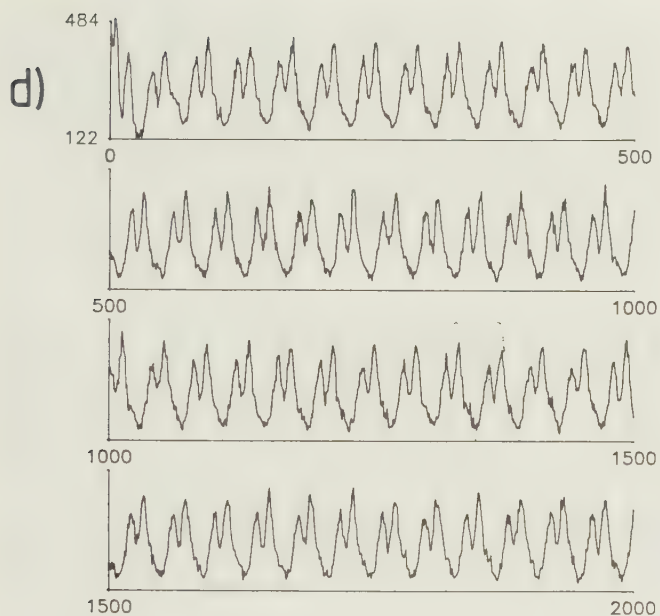


Abb. 6.7: Zeitserien der Produktbildung im getriebenen Zustand bei $N = 750$, $F = 10$, $RW = 2$, $K_{max} = 10$ und einer Pulsperiode von 40 Zeitschritten für eine Pulsamplitude A von a) ± 100 , b) ± 200 , c) ± 300 , d) ± 400 , e) ± 500 , (die gepunktete Kurve gibt die Phase der Pulsfunktion an)

6. DER ZELLULARE AUTOMAT



Fortsetzung von Abb. 6.7:



Fortsetzung von Abb. 6.7:

6. DER ZELLULÄRE AUTOMAT

Das Modell verhält sich in dieser Hinsicht "weniger nichtlinear" als das experimentelle System. Die Pulsamplitude bzw. die dadurch bedingten Anstiege der Reaktionsrate gehen über Gl. 6.1 direkt proportional in P ein, so daß die Wahrscheinlichkeit von Phasenübergängen im Mittel aller Zellen für eine erhöhte Pulsamplitude schneller wächst. Deshalb werden über eine Erhöhung der Pulsamplitude gleichzeitige Phasenübergänge der Zellen und damit Entrainment gefördert. Im experimentellen System ist dieser einfache Zusammenhang nicht generell gegeben, wobei dies eventuell auf eine kompliziertere Abhängigkeit der Phasenübergänge von der Reaktionsrate oder auf eine schwächere Kopplung der katalytischen Einheiten untereinander mit der Folge einer stark inhomogenen Aktivitätsverteilung hindeuten könnte.

Variiert man nun umgekehrt bei konstanter Amplitude die mittlere Anzahl an Versuchen (die mittlere Eduktkonzentration), so ergibt sich ein vom Experiment her bekanntes Bild: je höher die mittlere Anzahl an Versuchen ist, umso mehr setzt sich die autonome Schwingung gegenüber der treibenden durch und Entrainment wird seltener beobachtet. Verändert man zusätzlich noch die Pulsperiodendauer, so stellt man fest, daß auch diese das Ausmaß der Synchronisation beeinflusst. Die Tab. 6.1 faßt das Verhalten des getriebenen zellulären Automaten in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl der Versuche und der Pulsperiodendauer zusammen. Je kürzer die Pulsperiodendauer ist, umso höher kann die mittlere Versuchszahl angesetzt werden, bei der noch Synchronisation feststellbar ist. Dies ist analog zum Experiment mit der maximalen Steigung der Pulsflanken korreliert, die für höhere Pulsperiodendauern abnimmt.

mittlere Anzahl an Versuchen	Pulsperiodendauer in Zeitschritten		
	20	40	60
2000	Q	Q	Q
1500	Q	Q	Q
900	E	Q	Q
750	E	E	Q
700	E	E	E
500	E	E	E

Tab. 6.1: Verhalten des getriebenen zellulären Automaten als Funktion der mittleren Anzahl an Versuchen und der Pulsperiodendauer ($F = 10$, $RW = 2$, $K_{max} = 10$, $A = 300$), Q: angenähert quasiperiodisches Verhalten, E: Entrainment

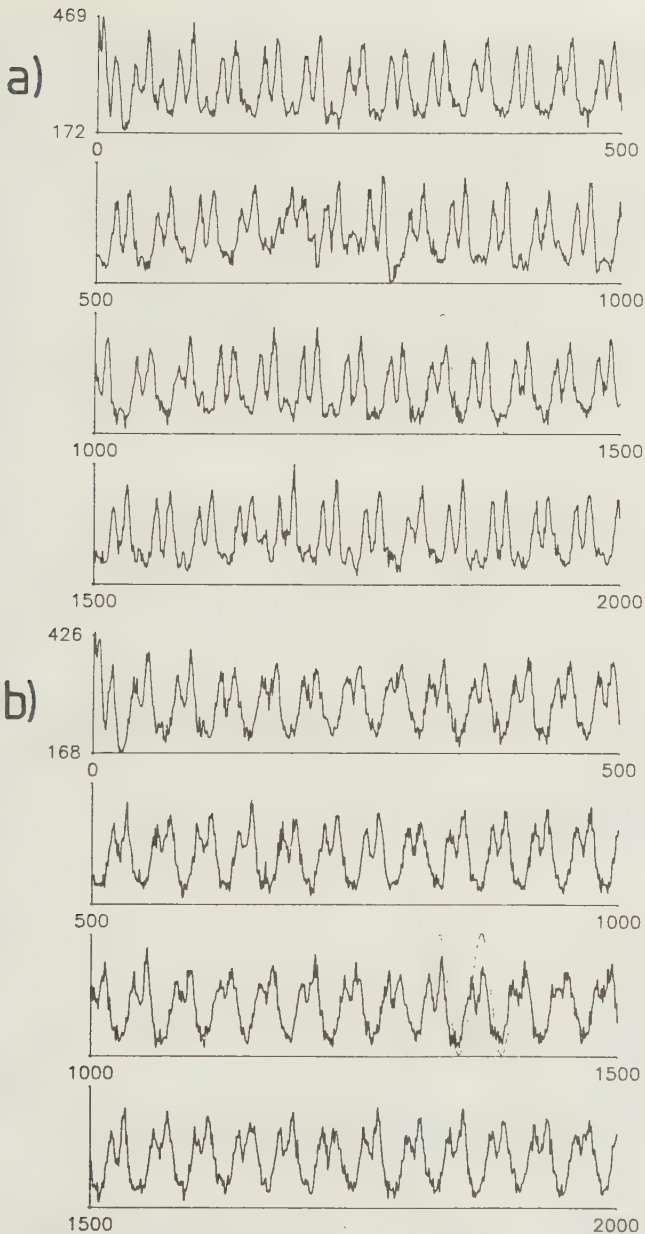


Abb. 6.8: Zeitserien der Produktbildung im getriebenen Zustand für im Vergleich zu Abb. 6.7.c (RW = 2) verringerte Diffusionsreichweite a) RW = 1, b) RW = 0 (N = 750, F = 10, K_{max} = 10, A = ± 300, die punktierte Kurve gibt die Phase der Pulsfunktion an)

Für getriebene Oszillationen bei mittleren Versuchszahlen unterhalb der Grenze in Abb. 6.4, ab der keine autonomen Oszillationen mehr erhalten werden, findet man im Modell dennoch Umsatzeinbrüche, die durch die treibende Schwingung synchronisiert auftreten. Diese Situation hat kein Pendant in den Experimenten dieser Arbeit, da stationäre Zustände hier nur für einen vollständig reduzierten Katalysator bzw. bei hohen Reaktortemperaturen beobachtet wurden; unter diesen Bedingungen genügte die periodische Variation der Reaktionsrate nicht zur Auslösung von Umsatzeinbrüchen.

Die Variation der Diffusionsreichweite RW bei der Adsorption zeigt, daß die für autonome Oszillationen abnehmende Synchronisation für verringerte Reichweite (vgl. Abb. 6.5.c, 6.6.a, 6.6.b entsprechend $RW = 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$) durch externe Pulse des "Reaktanden" wieder verbessert werden kann (in gleicher Reihenfolge bezüglich RW: Abb. 6.7.c, 6.8.a, 6.8.b). Dies belegt über das Modell die Richtigkeit der Annahme, daß interne Konzentrationspulse sehr gut durch äußere Eduktpulse angenähert werden können.

Strukturbildungen auf der Oberfläche

Das Modell gestattet im Gegensatz zum Experiment die direkte Beobachtung der Phase der einzelnen Zellen. Auf diese Weise kann nicht nur überprüft werden, ob die Produktoszillationen tatsächlich mit Phasenübergängen der Zellen zeitlich korreliert sind, sondern auch, ob die räumliche Verteilung der verschiedenen Phasen auf der Oberfläche bestimmte Muster annimmt.

Die Untersuchung des autonom oszillierenden zellulären Automaten zeigte, daß unter gewissen Bedingungen die inaktiven Zellen bevorzugt in einer diagonalen Streifenstruktur auf der Oberfläche auftreten. Günstige Voraussetzungen zu der Beobachtung dieser Struktur liegen dann vor, wenn im zeitlichen Mittel weder zu viele noch zu wenige Zellen in der inaktiven Phase vorliegen, so daß die Streifenmuster möglich sind bzw. überhaupt erkannt werden können.

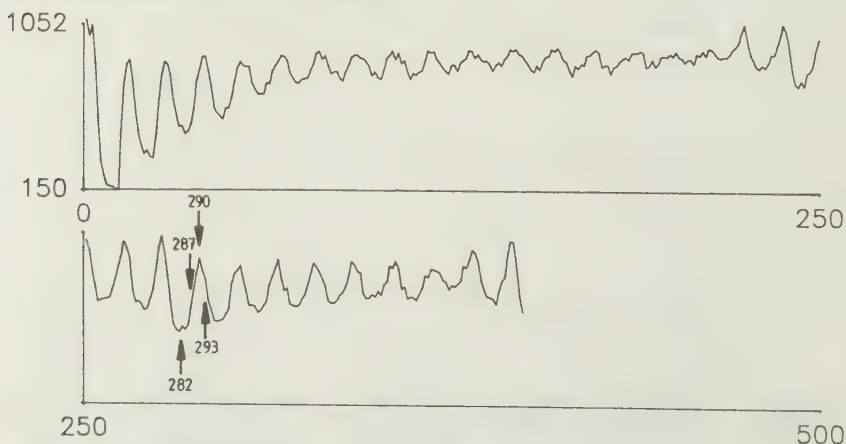


Abb. 6.9: Produktzeitserie im autonom oszillierenden Zustand
($N = 2000$, $F = 1$, $K_{\max} = 10$)

Die Abb. 6.9 zeigt einen Ausschnitt der Produktzeitserie für einen autonom oszillatorischen Zustand bei hoher Versuchsanzahl pro Zeitschritt ($N = 2000$) und relativ geringem Kopplungsfaktor ($F = 1$), bei dem die räumliche Musterbildung gut verfolgt werden kann.

Beginnend im Minimum der Produktbildung (Abb. 6.9, $t = 282$) sieht man eine vorwiegend inaktive Oberfläche mit einer andeutungsweise erkennbaren Streifenstruktur (jeweils von links oben nach rechts unten in Abb. 6.10.a). Parallel zur ansteigenden Produktbildung nimmt die Anzahl inaktiver Zellen ab ($t = 287$, Abb. 6.10.b), bis sie bei maximaler Produktbildung ein Minimum durchläuft ($t = 290$, Abb. 6.10.c). Die diagonale Anordnung der inaktiven Zellen wird dabei für eine im Mittel aktivere Oberfläche besser erkennbar. Wiederum analog zur diesmal abfallenden Produktbildung wächst die inaktive Phase und verstärkt das Diagonalmuster ($t = 293$, Abb. 6.10.d).

Diese Muster sind in dem Sinne stationär, daß die Streifen sich nicht gleich einer Welle voranbewegen, sondern sich nur entlang einer bestimmten Diagonallinie ausbreiten bzw. zusammenziehen. Um auszuschließen, daß Programmfehler oder versteckte Periodizitäten bei der Zufallszahlermittlung die Musterbildung als Artefakt erzeugen, wurden die zufallszahlabhängigen Platzauswahlbedingungen so geändert, daß sich die Muster bei einem derartigen Fehler gerade um 90 Grad drehen mußten (z.B. wurde für ein bestimmtes Intervall an Zufallszahlen nicht die Zelle $(i+1, j+1)$ für die Weiterdiffusion von Zelle (i, j) ausgewählt, sondern die Zelle $(i-1, j+1)$). Da sich keinerlei Änderung im Mustersaufbau bemerkbar machte, kann eine derartige Möglichkeit ausgeschlossen werden. Es bleibt dabei ungeklärt, warum die im Modell radialsymmetrisch wirksamen Kopplungsterme (es sei hier von ihrer stochastischen Natur abgesehen) ein Muster anderer Symmetrie erzeugen. Im übrigen sollten weitere Untersuchungen in anderen Parameterbereichen des Modells aber auch andere Strukturen auf der Oberfläche erkennen lassen.

Als Vergleich zur autonomen Situation wurde die Phase der Zellen in einem getriebenen Zustand bei sonst gleichen Bedingungen wie in Abb. 6.9 beobachtet. Dazu wurde eine Pulsfunktion mit einer Amplitude von $A = \pm 750$ und einer Periodendauer von 40 Zeitschritten angelegt. Ein Ausschnitt der erhaltenen Produktzeitserie ist in Abb. 6.11 zu sehen.

Die Produktbildung zeigt zwei Einbrüche pro Pulsperiode (beginnend bei $t = 199$ bzw. $t = 210$), weshalb die Oberfläche zu insgesamt sechs verschiedenen Zeitpunkten abgebildet wird. Bei minimaler Produktbildung entsprechend einer minimalen Versuchsanzahl während eines Pulses ($t = 190$) ist interessanterweise gerade eine sehr aktive Oberfläche mit ausgeprägter Diagonalstruktur zu erkennen (Abb. 6.12.a). Mit zunehmender Versuchsanzahl (steigende Pulsflanke) bauen sich die Diagonalstreifen an inaktiven Zellen weiter auf, wobei die Produktbildung den Beginn des ersten Einbruchs aufweist (vgl. Abb. 6.11 und 6.12.b, $t = 199$). Bei $t = 203$ durchläuft die Produktbildung das Minimum des ersten Einbruchs mit einer gegenüber den autonomen Oszillationen stärker hervortretenden Diagonalstruktur (Abb. 6.12.c).

Bei maximaler Versuchsanzahl pro Zeitschritt während eines Pulses ($t = 210$) beginnt der zweite Einbruch, wobei das Streifenmuster hier trotz relativ geringer Anzahl an inaktiven Zellen praktisch aufgehoben ist (Abb. 6.12.d). Im Minimum des zweiten Einbruchs ist die maximale Bedeckung der Oberfläche mit inaktiven Zellen erreicht, so daß ein eventuelles Diagonalmuster ohnehin nicht erkennbar wäre ($t = 216$, Abb.

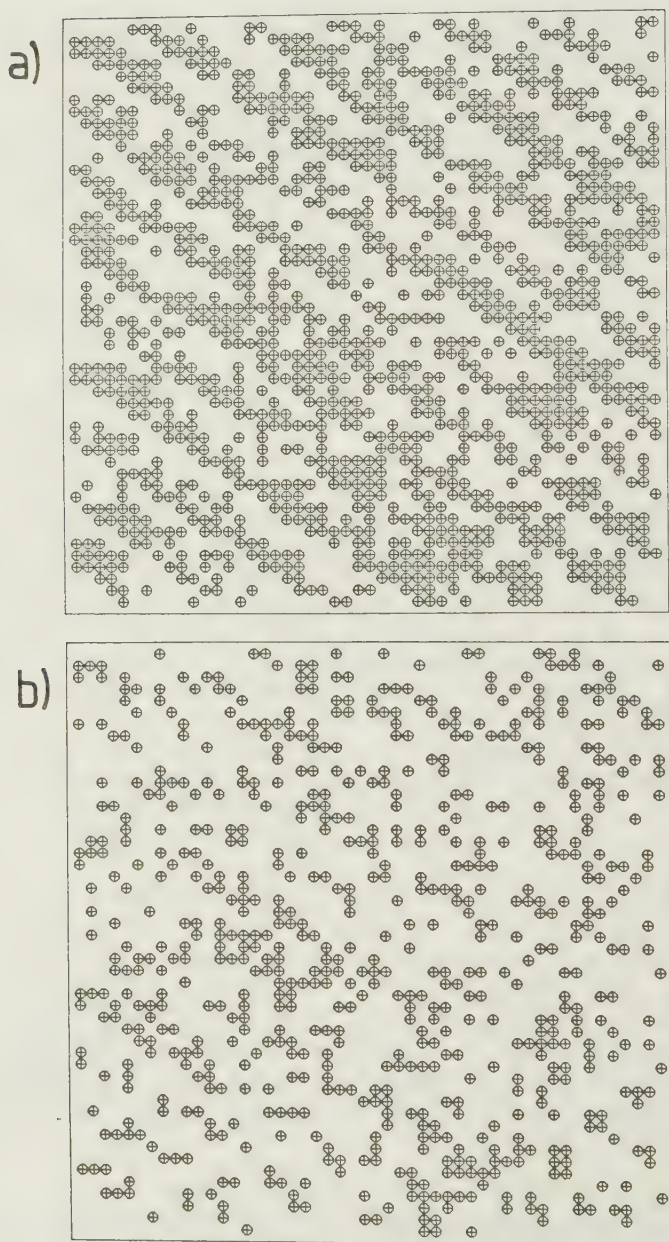
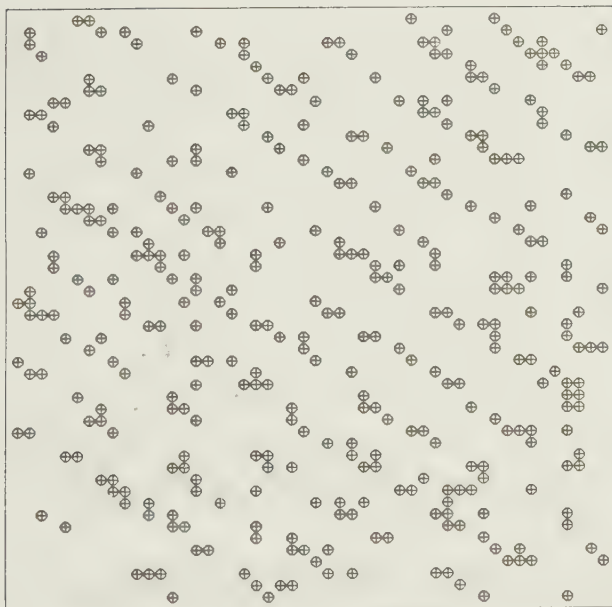
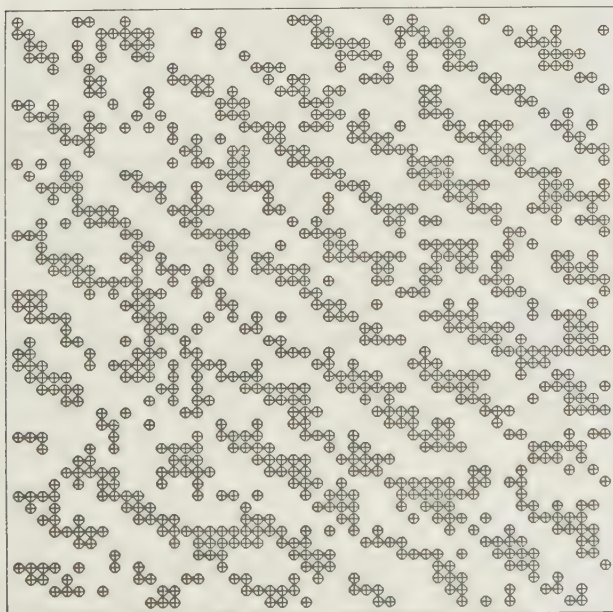


Abb. 6.10: Bedeckung der Oberfläche mit inaktiven Zellen ($\oplus$) bei den Oszillationen aus Abb. 6.9 zum Zeitpunkt a) $t = 282$, b) $t = 287$, c) $t = 290$, d) $t = 293$

c)



d)



Fortsetzung von Abb. 6.10:

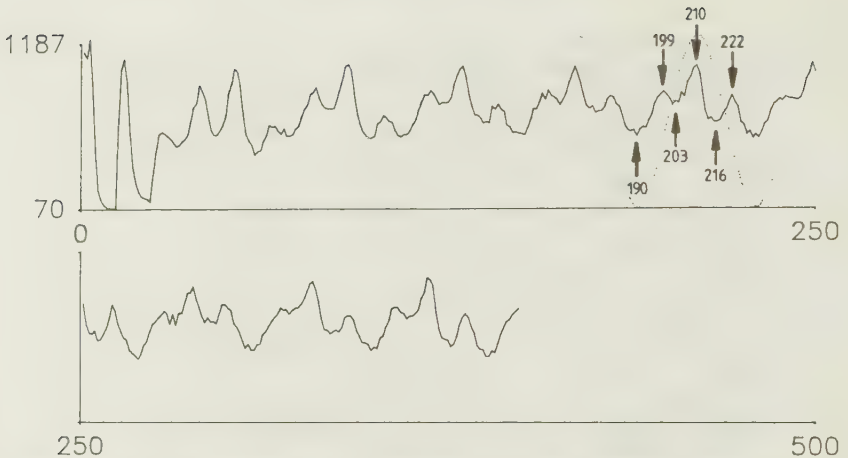


Abb. 6.11: Produktzeitserie im getriebenen oszillierenden Zustand ($N = 2000$, $F = 1$, $K_{\max} = 10$, $A = \pm 750$, Pulsperiodendauer 40 Zeitschritte, die punktierte Kurve gibt die Phase der Pulsfunktion an)

6.12.e). Nach Überwindung dieses Einbruchs liegt aufgrund der abnehmenden Versuchsanzahl pro Zeitschritt (fallende Pulsflanke) die Oberfläche in einem sehr aktiven Zustand vor ($t = 222$, Abb. 6.12.f).

Zwei Beobachtungen sind besonders hervorhebenswert. Zum ersten folgt die Bedeckung der Oberfläche mit inaktiven Zellen im getriebenen Fall der Pulsfunktion. Da die Anzahl der Reaktionsversuche gleich der Anzahl an Adsorptionsversuchen gesetzt wurde (s. Abschnitt 6.1), entspricht ein durch die Pulsfunktion gegebenes Minimum an Adsorptionsversuchen auch einer minimalen Produktbildung (dies ist das triviale Entrainment, das die Pulsfunktion als Grundmodulation der getriebenen Oszillationen abbildet). Während nun im getriebenen Fall im absoluten Minimum der Produktbildung gerade sehr wenig inaktive Zellen vorliegen (dies zeigt den Einfluß des Pulsens auf Phasenübergänge über Gl. 6.1), wird im autonomen Fall bei minimaler Produktbildung genau die maximale Bedeckung mit inaktiven Zellen erreicht.

Zum zweiten stabilisiert das Pulsen die Diagonalmuster. Die Synchronisation einer autonomen Oszillation mit einer Pulsfunktion muß also nicht notwendigerweise eine vollständige Homogenisierung der Oberfläche bezüglich der Phase aller Zellen mit sich bringen, sondern es kann durchaus auch über eine Art räumliche Modenausbildung eine stabile Situation geschaffen werden.

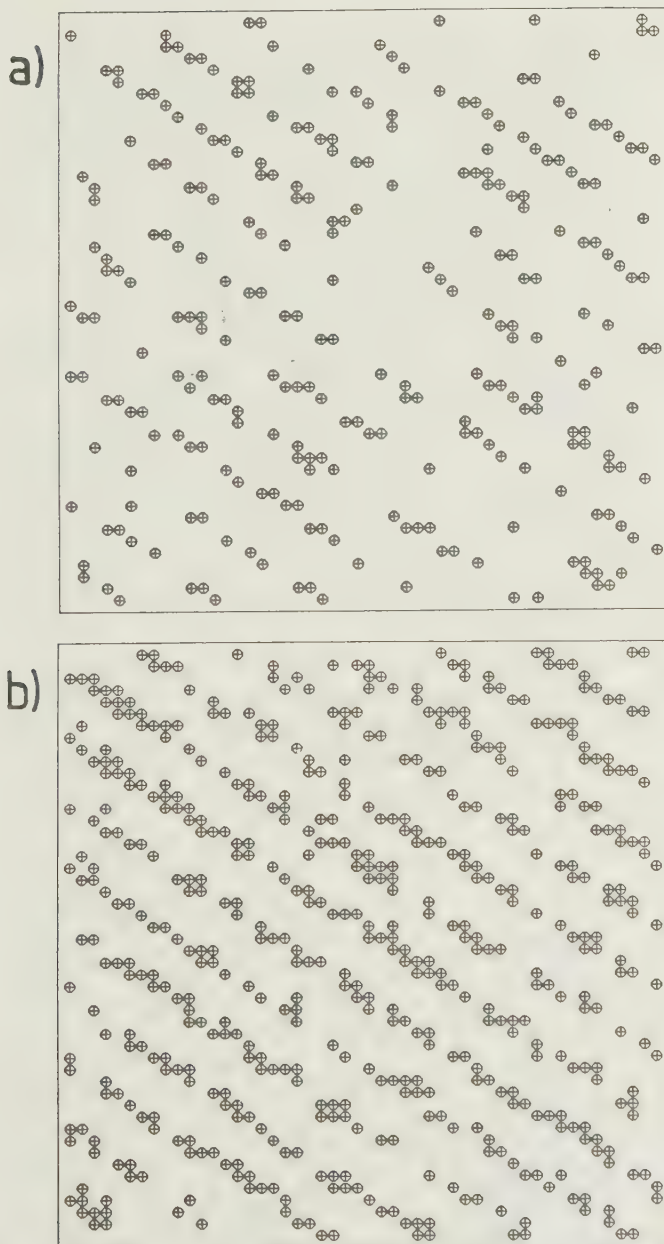
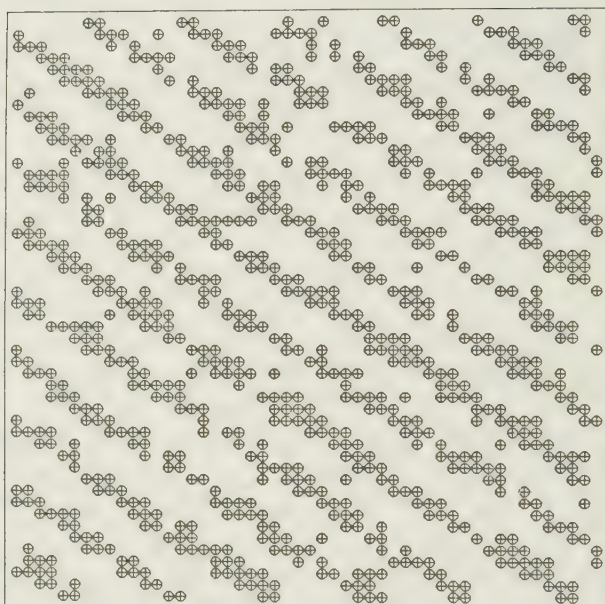
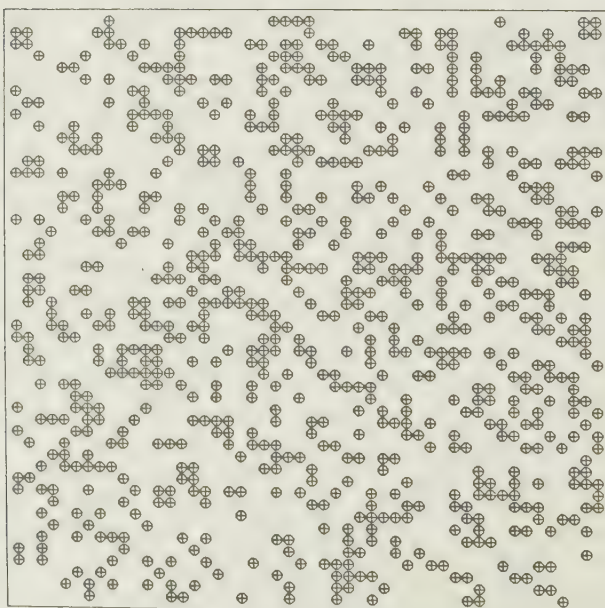


Abb. 6.12: Bedeckung der Oberfläche mit inaktiven Zellen (⊕) bei den Oszillationen aus Abb. 6.11 zum Zeitpunkt a) $t = 190$, b) $t = 199$, c) $t = 203$, d) $t = 210$, e) $t = 216$, f) $t = 222$

c)

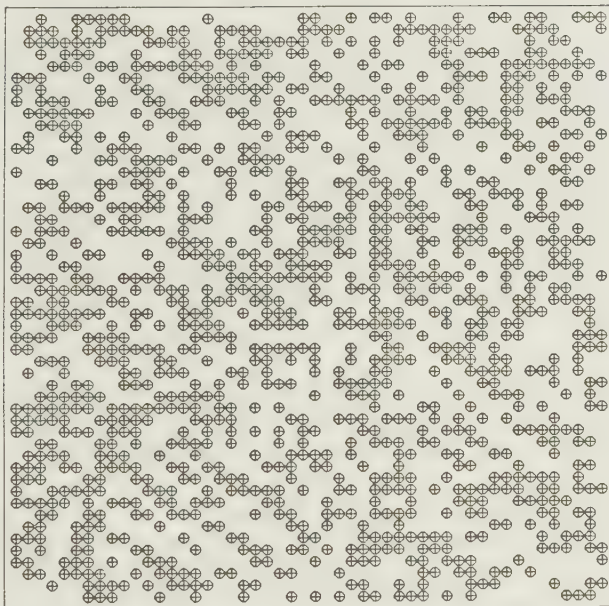


d)

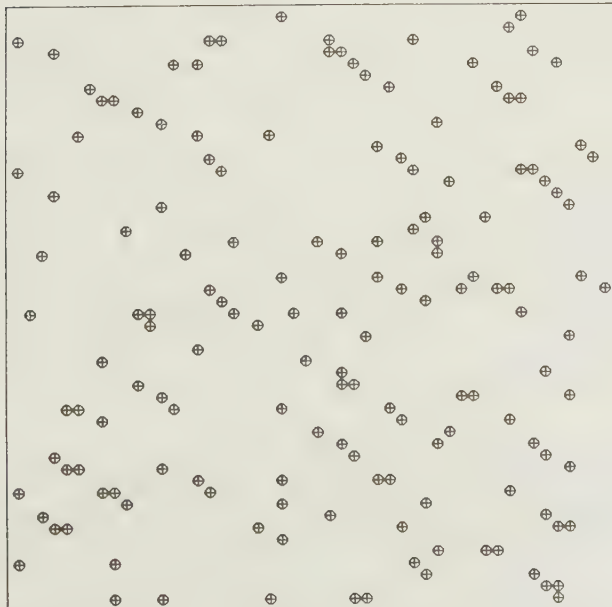


Fortsetzung von Abb. 6.12:

e)



f)



Fortsetzung von Abb. 6.12:

Zusammenfassung zum Modellverhalten

In dieser Arbeit wird erstmals ein getriebener zellulärer Automat zur Modellierung einer periodisch beeinflussten oszillierenden katalytischen Reaktion eingesetzt. Das beschriebene Modell zeigt, daß sowohl für den autonomen wie auch den getriebenen Zustand viele der experimentell beobachteten Verhaltensweisen der CO-Oxidation vom Modell reproduziert werden können. Es stützt damit die in Abschnitt 5.3 geäußerten Modellvorstellungen, insbesondere über die diffusionsbedingte Kopplung von katalytischen Einheiten und den Einfluß einer periodisch variierten Reaktionsrate auf mögliche Phasenübergänge eines Katalysators. Darüber hinaus liefert das Modell auch wichtige Hinweise auf räumliche Strukturbildungen im Hinblick auf die Phase einer Katalysatoroberfläche bzw. deren Stabilisierung durch externes Antreiben.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an einem palladiumdotierten, zeolithischen Trägerkatalysator unter Einfluß einer pulsformigen Eduktzufuhr untersucht.

Dazu wurde ein rechnergesteuerter Meßplatz für eine gepulste Betriebsführung der katalytischen CO-Oxidation entwickelt und aufgebaut. Die Erfassung der Meßdaten erfolgte computergestützt, ebenfalls deren Auswertung auf der Basis teilweise neuer, selbstentwickelter Programme.

Dabei wurde sowohl die autonom wie auch die getriebene oszillierende Reaktion als dynamisches System begriffen und anhand von Frequenzanalysen, Untersuchungen der Autokorrelation und Bestimmungen der Ljapunov-Exponenten und der Korrelationsdimension charakterisiert.

Es konnte gezeigt werden, daß das globale Systemverhalten durch den Einfluß extern vorgegebener Konzentrationspulse von einem autonom chaotischen in einen periodischen Zustand überführt werden kann und daß dies mit der Synchronisation von Katalysatorbereichen verbunden ist.

Desweiteren konnte durch das periodische Antreiben einer oszillierenden Reaktion eine Reihe von Verhaltensweisen beobachtet werden, wie sie aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu anderen Systemen für die Kopplung von Oszillatoren vorhergesagt wurden; dazu gehören u.a. quasiperiodische Oszillationen und Entrainmentzustände sowie Periodenverdopplungsphänomene und der Übergang zum Chaos für gekoppelte Systeme.

Durch gezielte Experimente zum Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators und von Wasserstoff Beimengungen während der Reaktion konnte aufbauend auf Erkenntnissen über die autonom oszillierende Reaktion (MÖLLER 86, JAEGER 86-1) weitere Unterstützung für die Annahme von Pd-PdO-Übergängen als Oszillationsursache gewonnen werden.

Ausgehend von den Phasenbeziehungen zwischen treibender und getriebener Oszillation konnten Modellvorstellungen zum Zusammenhang zwischen möglichen Phasenübergängen eines Katalysators und einer periodisch variierten Reaktionsrate formuliert werden. Demzufolge begünstigt eine ansteigende Reaktionsrate die Auslösung von Phasenübergängen Palladium-Palladiumoxid durch lokale Überhitzungen der Metallteilchen. Infolge der an vielen Teilchen gleichermaßen erfolgenden Variation der Reaktionsrate wird ein gleichzeitiger Phasenübergang gefördert, so daß externe Konzentrationspulse insgesamt synchronisierend wirken. Dies belegt experimentell die Richtigkeit der Annahme, daß Konzentrationswellen auch intern für die Synchronisation von Katalysatorbereichen verantwortlich sind.

In Umkehrung des Experiments konnte über Modellrechnungen zur autonomen und getriebenen Reaktion auf der Grundlage eines zellulären Automaten mit einfachen Annahmen über das Reaktionsgeschehen das globale Systemverhalten reproduziert werden. Das Modell erlaubte darüberhinaus die Beobachtung von Strukturbildungen auf einer Katalysatoroberfläche, wie sie experimentell nur unter großem Aufwand gemessen werden können.

Zukünftige Untersuchungen des experimentellen Systems könnten verschiedener Ausrichtung sein. Dabei sollte zunächst der Palladiumgehalt und die Kristallitgröße des Zeolithen verringert werden, um zum einen im

7. ZUSAMMENFASSUNG

autonom oszillierenden Zustand eine weitere Annäherung an periodisches Verhalten zugunsten detaillierterer Entrainmentuntersuchungen zu erwirken und zum anderen intrakristalline Stofftransporthemmungen mit Sicherheit auszuschließen. Eine Möglichkeit für neue Untersuchungen am bisherigen oder wie vorgeschlagen veränderten Katalysator wäre die Untersuchung des transienten Verhaltens einer Katalysatorcharge während der Reaktion. Dieses nur wenig untersuchte Gebiet birgt einige ungeklärte Fragestellungen, so z.B. bezüglich der chemischen Prozesse, die den Langzeitveränderungen eines Katalysators zugrunde liegen und der möglichen Beeinflussung dieser Prozesse. Die Aufdeckung von Wegen zur Stabilisierung eines Katalysators läge u.a. auch im Interesse der Behandlung der getriebenen CO-Oxidation als dynamisches System, z.B. bei der genaueren Eingrenzung von Entrainmentregionen.

Eine weitere Perspektive wäre die Verfeinerung der experimentellen Methoden zur Erforschung von Strukturbildungen auf einer Katalysatoroberfläche. Auch hier existieren nur wenige experimentelle Befunde, so daß weitere Untersuchungen im Hinblick auf die Aufdeckung bisher unbekannter bzw. noch nicht beobachteter Phänomene vielversprechend erscheinen. In diesem Zusammenhang wäre es sinnvoll, die im Modell beobachteten Strukturbildungen auf der Oberfläche genauer zu charakterisieren, z.B. anhand einer Art Korrelationsdimension für die Anordnung der inaktiven Zellen. Bei Veränderung der Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den Zellen könnte dann möglicherweise ein Einfluß der zugrundegelegten Gitterstruktur auf die raum-zeitliche Musterbildung nachgewiesen werden. Das Ziel zukünftiger experimenteller Arbeiten könnte dann die Überprüfung der vom Modell gelieferten Voraussagen sein.

8. LITERATURVERZEICHNIS

Im Text wird jeweils der erstgenannte Autor und das Erscheinungsjahr einer Publikation aufgeführt. Bei mehreren Publikationen desselben Autors innerhalb eines Jahres wird der Jahreszahl eine fortlaufende Ziffer zugeordnet.

- ABDUL-KAREEM 80:** Abdul-Kareem, H.K.; Jain, A.K.; Silveston, P.L.; Hudgins, R.R. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 273.
- ABRAHAM 83:** Abraham, R.; Shaw, C. *Dynamics - The Geometry of Behaviour Part 2*, Aerial Press, Kalifornien, 1983.
- ARONSON 86:** Aronson, D.G.; McGehee, R.P.; Kevrekidis, I.G.; Aris, R. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 2190.
- BAERNS 87:** Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A. *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- BAR-ELI 84:** Bar-Eli, K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3616.
- BEN-MIZRACHI 84:** Ben-Mizrachi, A.; Procaccia, I.; Grassberger, P. *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 975.
- BENNETT 87:** Bennett, C.O.; Laporta, L.M.; Cutlip, M.B. in *Catalysis and Automotive Pollution Control*; Crucq, A., Frennet, A., Eds.; Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 30; S. 130, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- BEUSCH 72:** Beusch, H.; Fieguth, P.; Wicke, E. *Chem. Ing. Techn.* **1972**, *44*, 445.
- BÖCKER 84:** Böcker, D., Dissertation, Universität Münster, 1984.
- BÖCKER 85:** Böcker, D.; Wicke, E. in *Temporal Order*; Rensing, L., Jaeger, N.I., Eds.; Springer Series in Synergetics, Vol. 29, S. 75, Springer, Berlin, 1985.
- BRÖTZ 82:** Brötz, D.; Schönbucher, A. *Technische Chemie I, Grundverfahren*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- BROWN 85:** Brown, J.R.; D'Netto, G.A.; Schmitz, R.A. in *Temporal Order*; Rensing, L., Jaeger, N.I., Eds.; Springer Series in Synergetics, Vol. 29, S.86, Springer, Berlin, 1985.
- BUCHHOLTZ 83:** Buchholtz, F.; Schneider, F.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7450.
- BURROWS 85:** Burrows, V.A.; Sundaresan, S.; Chabal, Y.J.; Christman, S.B. *Surf. Sci.* **1985**, *160*, 122.
- BURROWS 87:** Burrows, V.A.; Sundaresan, S.; Chabal, Y.J.; Christman, S.B. *Surf. Sci.* **1987**, *180*, 110.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- CAPSASKIS 86: Capsaskis, S.C.; Kenney, C.N. *J. Phys. Chem.* 1986, 90 , 4631.
- CHATFIELD 82: Chatfield, C. *Analyse von Zeitreihen* , Carl Hanser Verlag, München, 1982.
- CONRAD 78: Conrad, H.; Ertl, G.; Küppers, J. *Surf. Sci.* 1978, 76 , 323.
- COLLINS 87: Collins, N.A.; Sundaresan, S.; Chabal, Y.J. *Surf. Sci.* 1987, 180 , 136.
- CUTLIP 79: Cutlip, M.B. *Am. Inst. Chem. Eng., J.* 1979, 25 , 502.
- DOLNIK 88: Dolnik, M.; Marek, M. *J. Phys. Chem.* 1988, 92 , 2452.
- EMONS 74: Emons, H.H. (erstgenannter Autor) *Lehrbuch der Technischen Chemie* , VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- EPSTEIN 84: Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* 1984, 88 , 187.
- EXNER 82: Exner, D.; Jaeger, N.I.; Möller, K., Schulz-Ekloff, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1982, 78 , 3537.
- FIELD 72: Field, R.J.; Körös, E.; Noyes, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94 , 8649.
- GERHARDT 87: Gerhardt, M., Dissertation, Universität Bremen, 1987.
- GRASSBERGER 83: Grassberger, P.; Procaccia, I. *Physica D* 1983, 9 , 189.
- HUDSON 86: Hudson, J.L.; Lamba, P.; Mankin, J.C. *J. Phys. Chem.* 1986, 90 , 3430.
- IMBIHL 86: Imbihl, R.; Cox, M.P.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.* 1986, 84 , 3519.
- JAEGER 81: Jaeger, N.I.; Möller, K.; Plath, P.J. *Z. Naturforsch.* 1981, 36a , 1012.
- JAEGER 85-1: Jaeger, N.I.; Möller, K.; Plath, P.J. in *Temporal Order* ; Rensing, L., Jaeger, N.I., Eds.; Springer Series in Synergetics, Vol. 29, S. 96, Springer, Berlin, 1985.
- JAEGER 85-2: Jaeger, N.I.; Möller, K.; Plath, P.J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie.* 1985, 89 , 633.
- JAEGER 86-1: Jaeger, N.I.; Möller, K.; Plath, P.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1986, 82 , 3315.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- JAEGER 86-2:** Jaeger, N.I.; Ottensmeyer, R.; Plath, P.J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, *90* , 1075.
- JAEGER 88:** Jaeger, N.I.; Plath, P.J.; Ottensmeyer, R.; Engel-Herbert, H. eingereicht *Chem. Eng. Sci.* .
- KAI 79:** Kai, T.; Tomita, K. *Progr. Theor. Phys.* **1979**, *61* , 54.
- KAUL 85-1:** Kaul, D.J.; Wolf, E.E. *J. Catal.* **1985**, *91* , 216.
- KAUL 85-2:** Kaul, D.J.; Wolf, E.E. *J. Catal.* **1985**, *93* , 321.
- KEVREKIDIS 84:** Kevrekidis, I.G.; Schmidt, L.D.; Aris, R. *Chem. Eng. Commun.* **1984**, *30* , 323.
- KEVREKIDIS 86-1:** Kevrekidis, I.G.; Schmidt, L.D.; Aris, R. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* , 1263.
- KEVREKIDIS 86-2:** Kevrekidis, I.G.; Aris, R.; Schmidt, L.D. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* , 905.
- KEVREKIDIS 86-3:** Kevrekidis, I.G.; Aris, R.; Schmidt, L.D. *Physica D* **1986**, *23* , 391.
- KEVREKIDIS 86-4:** Kevrekidis, I.G.; Aris, R.; Schmidt, L.D. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* , 1549.
- KIM 86:** Kim, S.H.; Hlavacek, V. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* , 2767.
- LAMBA 87:** Lamba, P.; Hudson, J.L. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42* , 1.
- LINDSTROM 85:** Lindstrom, T.H.; Tsotsis, T.T. *Surf. Sci.* **1985**, *150* , 487.
- LINDSTROM 86-1:** Lindstrom, T.H.; Tsotsis, T.T. *Surf. Sci.* **1986**, *167* , L 194.
- LINDSTROM 86-2:** Lindstrom, T.H.; Tsotsis, T.T. *Surf. Sci.* **1986**, *171* , 349.
- LYNCH 84-1:** Lynch, D.T. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39* , 1325.
- LYNCH 84-2:** Lynch, D.T. *Can. J. Chem. Engng.* **1984**, *62* , 691.
- MANKIN 84:** Mankin, J.C.; Hudson, J.L. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39* , 1807.
- MANKIN 86:** Mankin, J.C.; Hudson, J.L. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* , 2651.
- MAREK 85:** Marek, M. in *Temporal Order* ; Rensing, L., Jaeger, N.I., Eds.; Springer Series in Synergetics, Vol. 29, S. 105, Springer, Berlin, 1985.
- MÖLLER 84:** Möller, K., Dissertation, Universität Bremen, 1984.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- MÖLLER 85: Möller, P.; Wetzl, K.; Elswirth, M.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.* 1986, 85 , 5328.
- MÜLLER 87-1: Müller, S.C.; Plessner, T.; Hess, B. *Physica D* 1987, 24 , 71.
- MÜLLER 87-2: Müller, S.C.; Plessner, T.; Hess, B. *Physica D* 1987, 24 , 87.
- NOYES 72: Noyes, R.M.; Field, R.J.; Körös, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94 , 1394.
- NOYES 80: Noyes, R.M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1980, 84 , 295.
- ONKEN 86: Onken, H.U.; Wicke, E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1986, 90 , 976.
- ONKEN 87: Onken, U., Dissertation, Universität Münster, 1987.
- OTHMER 85: Othmer, H.G. in *Temporal Order* ; Rensing, L., Jaeger, N.I., Eds.; Springer Series in Synergetics, Vol. 29, S. 130, Springer, Berlin, 1985.
- OTTENSMEYER 87: Ottensmeyer, R. Dissertation, Universität Bremen, 1987.
- PACKARD 80: Packard, N.H.; Crutchfield, J.P.; Farmer, J.D.; Shaw, R.S. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45 , 712.
- PLATH 87: Plath, P.J.; Prüfer, H. *Z. Phys. Chem. Leipzig* 1987, 268 , 2.
- PLATH 88: Plath, P.J.; Möller, K.; Jaeger, N.I. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1988, 84 , 1751.
- PRÜFER 86: Prüfer, H., Dissertation, Universität Bremen, 1986.
- RAZON 86-1: Razon, L.F.; Chang, S.-M.; Schmitz, R.A. *Chem. Eng. Sci.* 1986, 41 , 1561.
- RAZON 86-2: Razon, L.F.; Schmitz, R.A. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 1986, 28 , 89.
- RAZON 87: Razon, L.F.; Schmitz, R.A. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42 , 1005.
- RICHTER 81: Richter, P.H.; Rehmus, P.; Ross, J. *Prog. Theor. Phys.* 1981, 66 , 385.
- RICHTER 84: Richter, P.H. *Physica D* 1984, 10 , 353.
- RIEKERT 81: Riekert, L. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981, 85 , 297.
- SALES 81: Sales, B.C.; Turner, J.E.; Maple, M.B. *Surf. Sci.* 1981, 112 , 272.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- SALES 82:** Sales, B.C.; Turner, J.E.; Maple, M.B. *Surf. Sci.* 1982, 114 , 381.
- SANT 87:** Sant, R.; Wolf, E.E. *Surf. Sci.* 1987, 187 , 511.
- SATTERFIELD 80:** Satterfield, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Practice* , McGraw Hill, New York, 1980.
- SCHMITZ 83:** Schmitz, R.A.; Tsotsis, T.T. *Chem. Eng. Sci.* 1983, 38 , 1431.
- SCHNEIDER 85:** Schneider, F.W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1985, 36 , 347.
- SCHUSTER 84:** Schuster, H.G. *Deterministic Chaos* , Physik Verlag, Weinheim, 1984.
- SCHWANKNER 85:** Schwankner, R.J., Dissertation, Universität München, 1985.
- SCHWANKNER 87:** Schwankner, R.J.; Elswirth, M.; Möller, P.; Wetzi, K.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.* 1987, 87 , 742
- SHEINTUCH 87-1:** Sheintuch, M.; Luss, D. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42 , 41.
- SHEINTUCH 87-2:** Sheintuch, M.; Luss, D. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42 , 233.
- SHINJOH 87:** Shinjoh, H.; Muraki, H.; Fujitani, Y. in *Catalysis and Automotive Pollution Control* ; Crucq, A., Frennet, A., Eds.; Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 30; S. 187, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- SLIN'KO 88:** Slin'ko, M.M.; Jaeger, N.I.; Svensson, P. *eingereicht J. Catal.*
- SVENSSON 88:** Svensson, P.; Jaeger, N.I.; Plath, P.J. *J. Phys. Chem.* 1988, 92 , 1882.
- TAYLOR 33:** Taylor, H.S.; McKinney, P.V. *J. Am. Soc.* 1933, 55 , 3609.
- TAYLOR 76:** Taylor, F.; Smith, S.L. *Digital Signal Processing in FORTRAN* , Lexington Books, Massachusetts, 1976.
- THULLIE 86:** Thullie, J.; Chiao, L.; Rinker, R.G. *Chem. Eng. Commun.* 1986, 48 , 191.
- TOMITA 77:** Tomita, K.; Kal, T.; Hikami, F. *Progr. Theor. Phys.* 1977, 57 , 1159.
- TURNER 81-1:** Turner, J.E.; Sales, B.C.; Maple, M.B. *Surf. Sci.* 1981, 103 , 54.
- TURNER 81-2:** Turner, J.E.; Sales, B.C.; Maple, M.B. *Surf. Sci.* 1981, 109 , 591.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- TURNER 84: Turner, J.E.; Maple, M.B. *Surf. Sci.* 1984, 147 , 647.
- WAGNER 70: Wagner, C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1970, 74 , 401.
- WICKE 74: Wicke, E. *Chem. Ing. Techn.* 1974, 46 , 365.
- WICKE 86: Wicke, E.; Onken, H.U. *Chem. Eng. Sci.* 1986, 41 , 1681.
- WOLF 85: Wolf, A.; Swift, J.B.; Swinney, H.L., Vastano, J.A. *Physica D* 1985, 16 , 285.
- YEATES 85: Yeates, R.C.; Turner, J.E.; Gellman, A.J.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* 1985, 149 , 175.
- ZHOU 86: Zhou, X.; Barshad, Y.; Gulari, E. *Chem. Eng. Sci.* 1986, 41 , 1277.

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Nils Jaeger und Herrn Dr. Peter Plath. Beiden danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihr stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Während der Durchführung der Arbeiten erfolgten viele hilfreiche und anregende Gespräche mit Herrn Ralph Ottensmeyer, dem ich dafür herzlich danken möchte.

Frau Ute Melville und den Herren Horst Kompa, Ryszard Lamber und Karsten Koblitz danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Herstellung und Charakterisierung des Katalysators bzw. bei dem Aufbau der Apparatur. Ferner sei Herrn Günter Stoltenberg für die Erstellung von Meß- und Steuerprogrammen gedankt.

Allen voranstehenden Personen und auch vielen nicht genannten Mitgliedern des Instituts möchte ich meinen Dank für die besonders freundliche Arbeitsatmosphäre aussprechen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch der Stiftung Volkswagenwerk für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lebenslauf

5. Mai 1957	Geboren in Bremen
April 1964 - Juli 1967	Besuch der Grundschule am Baumschulenweg in Bremen
Aug. 1967 - Mai 1976	Besuch des Gymnasiums Am Barkhof in Bremen mit dem Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife
Aug. 1976 - Sept. 1977	Volontariat bei der Fa. Kaefer Isolier-technik GmbH & Co. KG, Bremen
Okt. 1977 - Aug. 1984	Studium der Chemie an der Universität Bremen mit dem Abschluß als Diplom-Chemiker
Sept. 1984	Beginn der vorliegenden Dissertation im Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen
Mai 1985 - Jan. 1987	Förderung durch das Doktorandenstipendien-Programm des Landes Bremen
Feb. 1987	Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter über Drittmittelförderung der Stiftung Volkswagenwerk

